
メンブレンリアクターを用いたメタン部分酸化による合成ガス製造

10305061

平成 10 年度～平成 13 年度科学研究費補助金基盤研究(A)一般研究成果報告書
(2)

平成 15 年 3 月

研究代表者

早稲田大学 理工学部教授 菊地英一

目次

はしがき	p1
序章 (本研究の目的)	p2
酸素透過膜とは	p3
ペロブスカイト型複合酸化物とは	p6
SrFeCo _{0.50x} 粉末 (ペロブスカイト型複合酸化物) の合成と製膜	p10
SrFeCo _{0.50x} 膜の酸素透過能の評価	p40
α アルミナ支持体を用いた支持膜の合成	p59
原料組成を替えた混練法による支持膜の合成	p85
Sr, Mg による支持体の前処理について	p95
製法と酸素透過流速について	p119
合成条件が酸素透過流束に与える影響について	p151
結言	p194

は し が き

研究組織

研究代表者：菊地英一(早稲田大学理工学部応用化学科)

研究分担者：松方正彦・小倉賢・関根泰 (同上)

(研究協力者)

交付決定額(配分額)

(金額単位：千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 10 年度	5800		5800
平成 11 年度	20000		20000
平成 12 年度	4000		4000
平成 13 年度	4000	1200	5200
総計	33800	1200	35000

研究発表

口頭発表

- ・池口真之、多孔質 α -アルミナ支持体上への Sr-Fe-Co-O 系酸化物膜の合成、化学工学会第 32 回秋季大会、1999 年 9 月 26 日
- ・池口真之、アルミナ多孔質支持体を用いた複合酸化物酸素透過膜の開発、化学工学会第 33 回秋季大会、2000 年 9 月 13 日
- ・松方正彦、Fabrication of an asymmetric SFC membrane for oxygen permeation、222nd ACS National Meeting、2001 年 8 月 26 日
- ・池口真之、酸素透過性非対称複合酸化物膜の新規な合成法、化学工学会第 34 回秋季大会、2001 年 9 月 29 日
- ・吉野泰、SrFeCo_{0.5}O_x 膜の酸素透過能に対する微細構造の影響、化学工学会第 34 回秋季大会、2001 年 9 月 29 日
- ・池口真之、SrFeCo_{0.5}O_x 非対称膜における多孔質層の構造と膜厚の制御、化学工学会第 67 年会、2002 年 3 月 29 日

序章

酸素イオン伝導性セラミックを用いた酸素透過膜は空気から純酸素の分離が可能であり、近年注目されている。しかし、酸素透過膜を用いる酸素分離は、家庭用、実験室規模用の小型のものは実用化されているものの、工業規模のものは実用化に至っていない。大規模な酸素製造において、酸素透過膜を用いた場合のコストは深冷分離法に劣るが、深冷分離法ではコスト高になる小規模生産の場合は、十分なコスト競争力を有していると考えられている。今後、酸素透過膜を用いた工業規模の装置が実用化され、それに続いて装置の量産化と、小型・高性能化が進めば、さらにコスト的に有利になると考えられている。

酸素透過膜の材料として、ペロブスカイト型を中心とした複合酸化物があげられる。複合酸化物とは複数の金属元素を異なるサイトにもつ酸化物のことである。本研究ではペロブスカイト構造をもち、比較的高い酸素透過能・安定性をもつ $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3\delta}$ の A サイトを希土類金属で置換することで、高温・還元雰囲気下での安定性と高い酸素透過能をもつ膜を合成することを目的とする。

膜の合成条件の検討を行い、XRD、SEM により評価を行なった。また、窒素透過試験により緻密であることが確認された膜に関して、高温での酸素透過試験にて評価を行った。

第一章 酸素透過膜

1.1 緒言

酸素イオン伝導性セラミックを用いた酸素透過膜は空気から純酸素の分離が可能であり、近年注目されている。しかし、酸素透過膜を用いる酸素分離は、家庭用、実験室規模用の小型のものは実用化されているものの、工業規模のものは実用化に至っていない。現在、酸素透過膜を用いて酸素を大量発生する場合の製造コストは深冷分離法に劣るが、深冷分離法ではコスト高になる小規模生産の場合は、十分なコスト競争力を有していると考えられており、今後、酸素透過膜を用いた工業規模の装置が実用化され、それに続いて装置の量産化と、小型・高性能化が進めば、さらにコスト的に有利になると考えられている。

酸素透過膜の利用法として、空気分離プロセスや酸素透過型膜反応器を用いたメタンの部分酸化による合成ガス製造用膜反応器、あるいはメタンの酸化カップリング用膜反応器などが挙げられる。ここでは部分酸化用膜反応器についてとりあげる。

1.2 部分酸化反応

1.2.1 背景

メタンを主成分とする天然ガスは、埋蔵量の豊富さや CO₂ 排出量の少なさから注目を集めているエネルギー源である。しかし、輸送・貯蔵が困難であることから、低品位・小規模のガス田（約 80%）は未利用である。このガス田を有効に利用する方法として、メタンを部分酸化によっていったん CO と H₂ の混合ガスである合成ガスに転換し、それから液体燃料等の目的化学品に転換する方法である。

1.2.2 部分酸化のための膜反応器

メタンからの合成ガス製造は、主に H_2O を用いた水蒸気改質により行なわれており (Eq. 1.1)、もう一つの方法に、酸素を用いた部分酸化がある (Eq. 1.2)。



この反応は発熱反応であり、水蒸気改質に比べ所要エネルギー量が小さく、熱的に自立が可能である。また得られるガス組成は H_2/CO 比が 2 であり、ガス組成の調整を必要としない。しかし、この反応に水蒸気改質用触媒を用いると、まず大きな発熱反応であるメタンの完全酸化が起こる。



続いて生じた H_2O (Eq. 1.1)、 CO_2 (Eq. 1.4) とメタンの反応により合成ガスが生成する。



そのため温度制御が困難となり、部分的に高温となるため装置・触媒の劣化の原因となる。

また、空気を酸素供給源として用いた場合、生成物と窒素の分離が困難であることや、空気の約 8 割を占める窒素に熱を供給する必要があるために、所要エネルギーが大きくなり、反応装置が大規模になってしまうことが問題となる。さらに、窒素からの顕熱回収も難しい。また、純酸素を酸素供給源として用いた場合、純酸素製造における深冷分離装置・圧力スイング吸着装置 (PSA) の所要エネルギーが大きく、コストがかかる。

なお、1.1.2 におけるそれぞれの反応におけるエンタルピー変化はすべて反応温度を 800°C (1073 K) とし、

$$\Delta H_f^{1073} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{1073} C_p dT \quad \dots (\text{Eq. 1.5})$$

より、各物質の生成エンタルピーを求め、算出した⁸⁾。

以上のような部分酸化の問題点を解決する方法として、酸素透過型膜反応器が注目されている。この反応器の模式図を Fig. 1.1 に示す。反応を行なう高温 (800 ~ 1000°C) において酸素のみを透過する酸素透過膜の一方に空気を、反対側に天然ガスを流すと、酸素が空気側から天然ガス側に透過する。さらに天然ガス側に移動した酸素はその場でメタンと反応し、合成ガスが生成する。この反応器は、部分酸化の反応熱により装置を高温にし、酸素の分離を行なうことができるため、圧力プロセスを用いる場合と比較すると所要エネルギーが小さくなる。また、酸素の透過を制御することにより、異常な温度上昇や爆発を防ぐことができる。近年、酸素透過膜として、酸素イオン伝導性を示す複合酸化物を用いた膜が数多く報告されている。

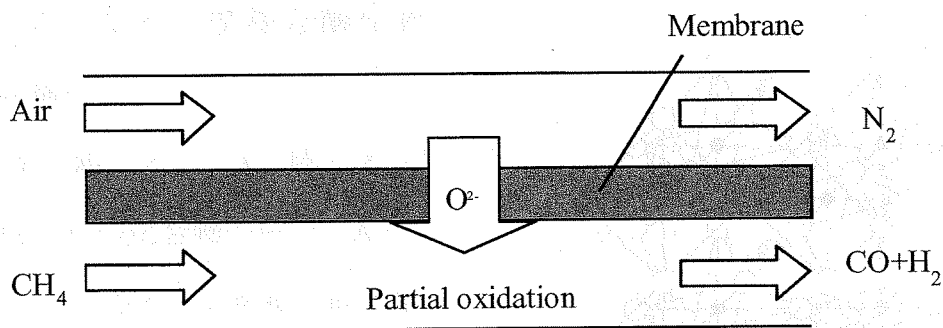


Fig. 1.1 Oxygen permeation membrane reactor for partial oxidation of natural gas

第2章 ペロブスカイト型複合酸化物

2.1 緒言

複合酸化物とは複数の金属元素を異なるサイトにもつ酸化物のことである。主なものとしてペロブスカイト型 (ABO_3)、スピネル型 (ABO_2O_4)、シーライト型 (ABO_4) などが挙げられる。特にペロブスカイト型複合酸化物は強誘電性、超伝導性、触媒機能性、電子・イオン伝導性など様々な機能をもつ。これらの機能に大きな影響を与えるのが複合酸化物の不安定性と欠陥である。この章では酸素透過膜材料として注目されているペロブスカイト型複合酸化物および不安定性と欠陥について述べる。

2.2 ペロブスカイト型複合酸化物

2.2.1 結晶構造

ABO_3 (A, B : 陽イオン、X : 陰イオン) の化学組成をもつ化合物の中で、A のイオン半径が X のイオン半径と同程度であり、かつ B の陰イオン配位数が 6 のときペロブスカイト構造をとりやすい。

A としてはアルカリ土類金属、アルカリ金属および希土類金属が、また B には A の電荷に依存してきわめて多種の元素が入る。立方晶の構造は ABO_3 層が立方格子の $\langle 111 \rangle$ 方向に立方細密充填の様式で積層し、それによって生じる O_6 八面体の中心のすべてを小さな B が占有した構造である。この AO_3 層の

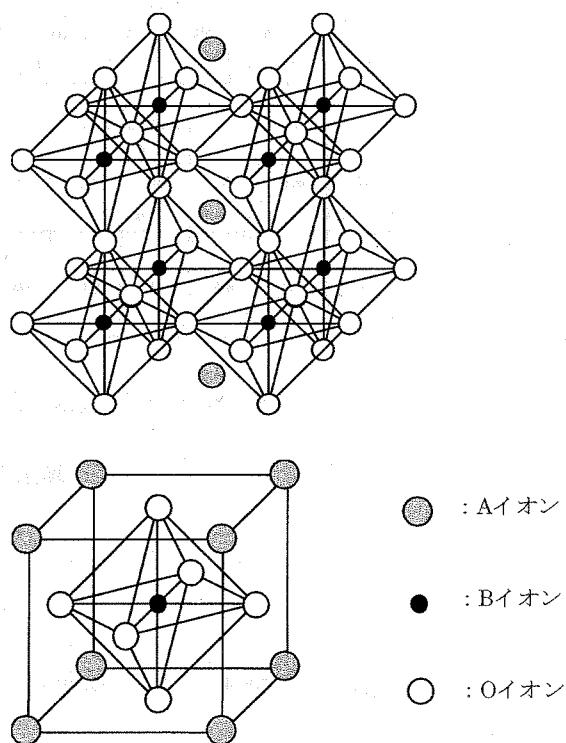


Fig. 2.1 Crystal structure for perovskite oxide (ABO_3)

積み重なり方によって、ペロブスカイト型複合酸化物は多様な構造をもつ。

A X H																	A X H	He																											
A Li B	Be B													X B	X C	X N	X O	X F	Ne																										
A Na B	A Mg B													Al B	Si B	P	X S	X Cl	Ar																										
A K B	A Ca B	Sc B	A Ti B	V B	A Cr B	A Mn B	A Fe B	A Co B	A Ni B	A Cu B	A Zn B	Ga B	Ge B	As	X Se	X Br	Kr																												
A Rb B	A Sr B	A Y B	A Zr B	Nb B	A Mo B	A Tc B	A Ru B	A Rh B	A Pd B	A Ag B	A Cd B	A In B	A Sn B	A Sb B	Te B	X I	Xe																												
A Cs B	A Ba B	A La B	A Hf B	A Ta B	A W B	A Re B	A Os B	A Ir B	A Pt B	A Au B	A Hg B	A Tl B	A Pb B	A Bi B	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac	<table border="1"> <tr> <td>A Ce B</td> <td>A Pr B</td> <td>A Nd B</td> <td>Pm</td> <td>A Sm B</td> <td>A Eu B</td> <td>A Gd B</td> <td>A Tb B</td> <td>A Dy B</td> <td>A Ho B</td> <td>A Er B</td> <td>A Tm B</td> <td>A Yb B</td> <td>A Lu B</td> </tr> <tr> <td>A Th B</td> <td>A Pa B</td> <td>A U B</td> <td>A Np B</td> <td>A Pu B</td> <td>A Am B</td> <td>Cm</td> <td>Bk B</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lw</td> </tr> </table>															A Ce B	A Pr B	A Nd B	Pm	A Sm B	A Eu B	A Gd B	A Tb B	A Dy B	A Ho B	A Er B	A Tm B	A Yb B	A Lu B	A Th B	A Pa B	A U B	A Np B	A Pu B	A Am B	Cm	Bk B	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
A Ce B	A Pr B	A Nd B	Pm	A Sm B	A Eu B	A Gd B	A Tb B	A Dy B	A Ho B	A Er B	A Tm B	A Yb B	A Lu B																																
A Th B	A Pa B	A U B	A Np B	A Pu B	A Am B	Cm	Bk B	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw																																

図 2.2 ペロブスカイト構造(ABX₃)中の A、B および X サイトとして

安定に存在可能な構成元素

2.2.2 許容因子

ペロブスカイト型構造をとるためには、各サイトの平均イオン半径を r_A, r_B, r_O とすると次式において許容因子 t が $0.75 < t < 1$ を満たさなければならない。

$$t = (r_A + r_B) / [2^{1/2}(r_B + r_O)] \cdots \cdots (\text{Eq. 2.1})$$

また $t=1$ に近いとき立方晶になることもあるが、多くの場合は菱面体晶をとり、 t が下限に近いときは斜方晶に歪む。

- (1) 価数が小さくなるとイオン半径は増加するため $A^+B^{5+}O_3$ 、 $A^{2+}B^{4+}O_3$ 、 $A^{3+}B^{3+}O_3$ などのように A サイトイオンの価数の方が B サイトの価数より小さいことが多い。
- (2) A、B 位置のイオンは同等のイオン半径の他のイオンに置換しうる。
- (3) その場合、異なる価数のものでも入りうる。
- (4) 同じ元素の異なる価数のものが共存しうる。つまり、混合原子価状態が容易に出現する。
- (5) A サイト、B サイトのおのおのについて、大きなイオンと小さなイオンを混在させることによって平均イオン半径が許容因子を満たすような混合組成をもつ化合物が形成される。

このように、各サイトに異なる元素または異なる原子価の同一元素を置換できるので、欠陥の発生が容易であり、様々な機能を発現させることができる。

2.3 欠陥と不定比性

2.3.1 欠陥

完全結晶では、すべての原子は絶対零度において構造中の正しい格子位置に存在する。しかし、0 K より高い温度下では位置がずれ、構造中に欠陥が生じる。

2.3.1.1 内因性(固有)欠陥

固有欠陥はショットキー欠陥とフレンケル欠陥の 2 種類が存在する。ショットキー欠陥は、格子内の空孔(結晶構成イオンが本来の格子サイトから抜け出した部分)からなる。この欠陥は電気的中性を保つために一対の陽イオン空孔と陰イオン空孔からなり、1:1 組成の結晶によくみられる。フレンケル欠陥は原子・イオンが格子間位置にして空孔が生成することによって生じる。ペロスカイト構造はイオンが詰まった構造であり、格子間位置に他のイオンが入り込む隙間がほとんどないためフレンケル型の欠陥は生じ

にくい。

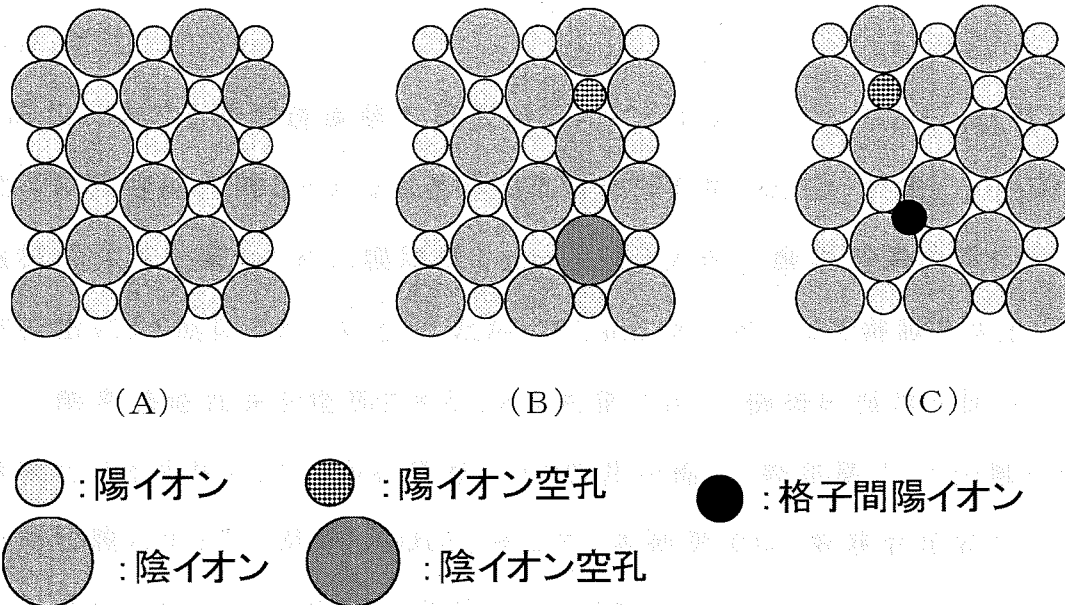


図 2.3 MX型結晶における固有欠陥の模式図

(A) 完全結晶 (B) ショットキー欠陥 (C) フレンケル欠陥

2.3.1.2 外因性欠陥

外因性欠陥は格子内に不純物が導入されたときに形成される欠陥である。ペロブスカイト型酸化物(ABO_3)の A サイト(または B サイト)の一部をより低原子価のカチオンで置換した時、正規格子点にある酸化物イオンの一部が電気的中性を保つために抜けて生じる酸素空孔もこれにあたる。

2.3.2 不定比性と欠陥

2.3.2.1 不定比性

簡単な整数比で表せない原子の組成を、ある程度の範囲にわたって有する性質のことを不定比性と呼ぶ。多くの物質(特に無機固体)を精密に分析すると、一般的に原子比は非整数となる。

第 4 章 SrFeCo_{0.5}O_x 粉末の合成と製膜

4-1. 緒言

高温における酸素透過膜の研究は盛んに行われている。しかし、既往の研究では複合酸化物をそのまま形成した対称膜を用いたものが多い。そのため、機械的強度を保つために膜厚は 1 mm 程度と大きく、酸素透過流束はバルク内拡散により制限されている。したがって、 μm オーダーまで薄膜化することにより、酸素透過流束を増加させることが可能である。機械的強度を保ったまま薄膜化する手段として、多孔質層により強度を補い、緻密層により分離を行う非対称膜にすることが挙げられる。そこで、本研究では、新規合成法により非対称膜を合成し、高い機械的強度をもつ薄膜の合成を試みた。

酸素透過膜材料として、実際にメタンの部分酸化反応のメンブレンリアクターの研究において高い酸素透過能および安定性を示していることから U. Barachandran らにより報告されている SrFeCo_{0.5}O_x (SFC-2) を選択した。緻密層に SFC-2 粉末、多孔質層に SFC-2 粉末とエチルセルロースの混合物を用い、成型、焼成を行った。焼成によりエチルセルロースが燃焼し、細孔が形成され非対称膜となる。

この章では SFC-2 粉末および膜の合成について検討を行った。

4-2. 実験方法

4-2-1. SFC-2 粉末の合成

膜の原料となる酸化物の粉末は蒸発乾固法により合成した。まず Sr(NO₃)₂ 20 mmol、Fe(NO₃)₃·9H₂O 20 mmol、Co(NO₃)₂·6H₂O 10 mmol(すべて関東化学)を脱イオン水 50 ml に溶解させ、ホットスターラー上で加熱、攪拌し固形物を得た。これを 850 °C、16 時間焼成した。その後、自動乳鉢にて約 2 g ずつ 2 時間粉碎し SFC-2 粉末を得た(1 回粉碎の

SFC-2 粉末)。さらに、850 °C、16 時間焼成し、自動乳鉢にて約 2 g ずつ 2 時間粉碎する操作を繰り返すことにより 2 回粉碎の SFC-2 粉末を得た (Scheme 4-1)。

Sr(NO₃)₂ 20 mmol

Fe(NO₃)₃·9H₂O 20 mmol

Co(NO₃)₂·6H₂O 10 mmol

↓

Dissolving in deionized water 50 ml

↓

Evaporating and drying

↓

Calcination at 850 °C for 16 h

↓

Grinding in auto mortar for 2h



(Repeating twice)

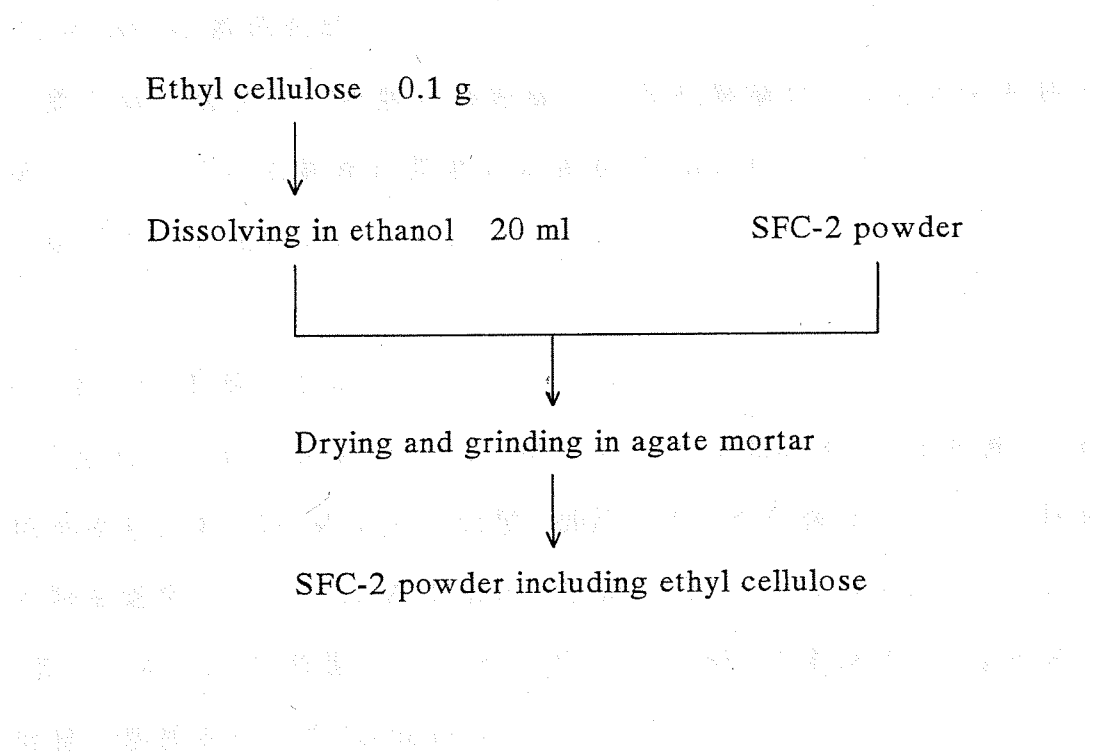
Scheme 4-1 Preparation of SFC-2 powder

by evaporation-to-dryness method.

4-2-2. バインダーを混合した SFC-2 粉末の作製

対称膜および非対称膜の成型性を向上させるためにバインダーとして微量のエチルセルロースを導入した SFC-2 粉末の作製を行った。

まず、エタノール 20 ml 中にエチルセルロース粉末 0.1 g を完全に溶解させることでバインダー溶液を作製した。その後、4-2-1. で合成した 2 回粉碎の SFC-2 粉末 1 g に対してバインダー溶液 4 ml の割合で加え、メノウ乳鉢で混合しながらエタノールを蒸発させ、エチルセルロースを約 2 wt% 含む SFC-2 粉末(バインダー入り SFC-2 粉末)を合成した(Scheme 4-2)。バインダー入りの SFC-2 粉末は対称膜および非対称膜の緻密層部分に用いた。



Scheme 4-2. Preparation of SFC-2 powder including ethyl cellulose.

4-2-3. 多孔質層用粉末の作製

多孔質層用粉末には SFC-2 粉末とエチルセルロース(10 cP)粉末(関東化学)の混合物を用いた。SFC-2 粉末とエチルセルロース粉末を混合する方法として 2 通りの方法を試みた。SFC-2 粉末 0.5 g とエチルセルロース 0.05 g を秤量し、メノウ乳鉢で 5 分間混合したもの(多孔質層用粉末 I)を一つの非対称膜の多孔質層部分として用いる方法。また、SFC-2 粉末 7 g とエチルセルロース粉末 0.8 g を秤量し、メノウ乳鉢で 10 分間混合したもの(多孔質層用粉末 II)を 0.39 g 秤量し多孔質層とする方法を行った。

4-2-4. SFC-2 膜の合成

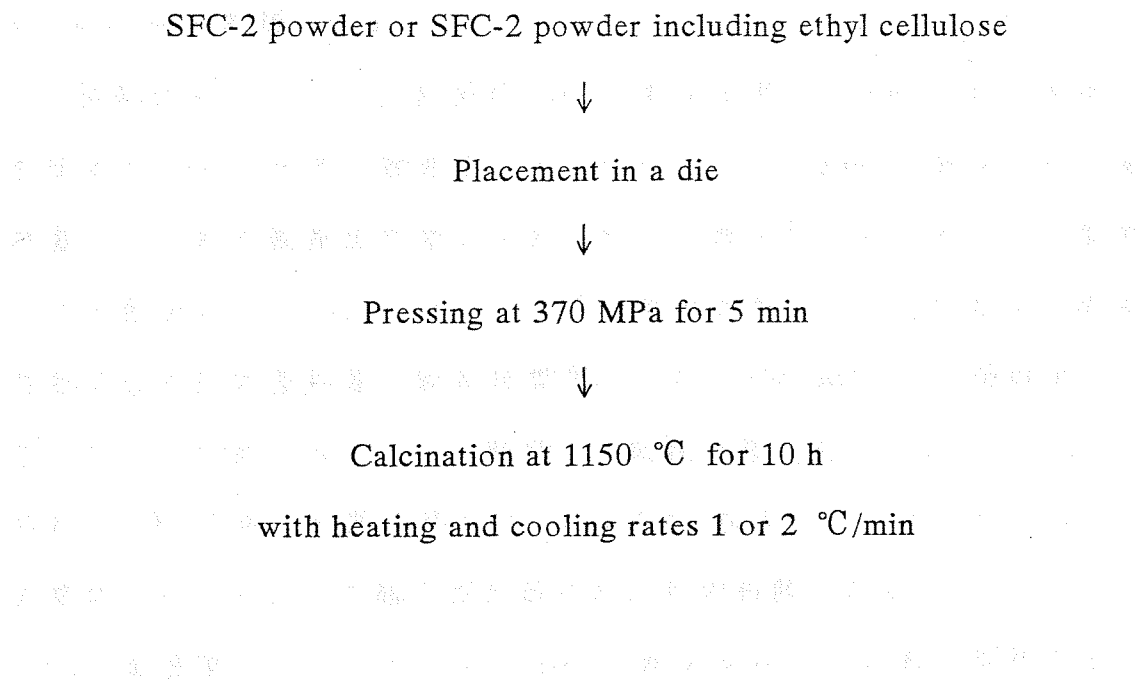
膜全体が緻密な対称膜と緻密層と、多孔質層からなる非対称膜を合成した。いずれも錠剤成型器には直径 13 mm のタングステンカーバイド製のものを用いた。

4-2-4-1. 対称膜の合成

1 回もしくは 2 回粉碎の SFC-2 粉末 SFC-2 粉末を 0.5 g 秤量し、錠剤成型器に入れ 370 MPa で 5 分間、加圧した。その後 1150 °C、10 時間、昇降温速度 1 もしくは 2 °C/min で焼成した。(Scheme 4-3)。

また、4-2-2. で作製したバインダー入り SFC-2 粉末を 0.5 g 秤量し、同様に製膜を行った(Scheme 4-3)。

合成した対称膜の合成条件をまとめたものを Table 4-1 に示す。



Scheme 4-3 Fabrication of SFC-2 symmetric membrane.

Table 4-1 Preparation conditions for SFC-2 symmetric membranes.

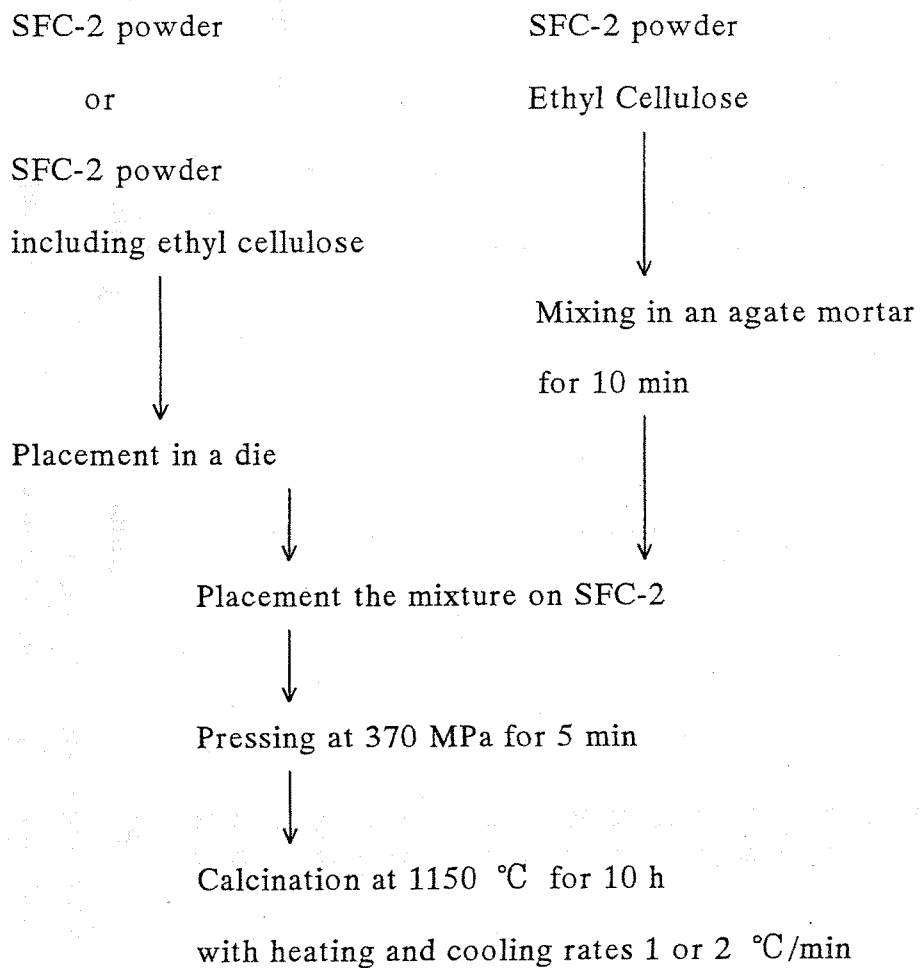
Membrane	Amount of the SFC-2 powder g	Number of repeating calcination and grinding times	Heating and cooling rates °C/min	Binder
S-1	0.5	1	1	—
S-2	0.5	2	1	—
S-3	0.5	2	1	—
S-4	0.5	2	1	including
S-5	0.5	2	1	including
S-6	0.5	2	1	including
S-7	0.5	2	1	including

4-2-4-2. 非対称膜の合成

1 回粉碎もしくは 2 回粉碎の SFC-2 粉末を用い、SFC-2 非対称膜の合成を行った。まず、緻密層とする部分として、SFC-2 粉末を所定量秤量し、これを錠剤成型器に入れ、均一な厚さにした。次に多孔質層とする部分として 4-2-2. で示した多孔質層用粉末 I もしくは多孔質層用粉末 II を所定量秤量し錠剤成型器に入れ、370 MPa で 5 分間加圧成型した。その後 1150 °C、10 時間、昇降温速度 1 もしくは 2 °C/min で焼成し SFC-2 非対称膜を得た(Scheme 4-4)。焼成中にエチルセルロースが燃焼することにより細孔が形成され、非対称膜となる。

また、緻密層にバインダー入り SFC-2 粉末を用いて同様に製膜することで SFC-2 非対称膜を得た(Scheme 4-4)。

合成した非対称膜の合成条件をまとめたものを Table 4-2 に示す。



Scheme 4-4 Fabrication of SFC-2 asymmetric membrane.

Table4-2 Preparation conditions for SFC-2 asymmetric membranes.

Membrane	Dense layer		Porous layer		Number of repeating calcination and grinding times	Heating and cooling rates °C/min	Binder
	Amount of the SFC-2 powder g	Amount of the SFC-2 powder g	Amount of the ethyl cellulose g	Amount of the ethyl cellulose g			
A-1	0.030	0.35	0.04	0.04	1	2	—
A-2	0.030	0.35	0.04	0.04	1	1	—
A-3	0.030	0.35	0.04	0.04	2	1	—
A-4	0.030	0.35	0.04	0.04	2	1	including
A-5	0.050	0.50	0.05	0.05	1	2	—
A-6	0.100	0.50	0.05	0.05	1	2	—
A-7	0.100	0.50	0.05	0.05	1	2	—
A-8	0.030	0.35	0.04	0.04	1	2	—
A-9	0.050	0.35	0.04	0.04	1	2	—
A-10	0.100	0.35	0.04	0.04	1	2	—
A-11	0.100	0.35	0.04	0.04	1	1	—
A-12	0.100	0.35	0.04	0.04	2	1	—
A-13	0.050	0.35	0.04	0.04	2	1	—
A-14	0.075	0.35	0.04	0.04	2	1	—
A-15	0.100	0.35	0.04	0.04	2	1	—
A-16	0.150	0.35	0.04	0.04	2	1	—
A-17	0.150	0.35	0.04	0.04	2	1	—
A-18	0.200	0.35	0.04	0.04	2	1	—
A-19	0.200	0.35	0.04	0.04	2	1	—

4-2-5. 評価方法

XRD 測定により構造の同定を、SEM により膜表面および断面の形状の観察、緻密層の膜厚測定を、EDX により膜断面の組成分析を行った。また、膜の緻密さ、および多孔質層中の気体の拡散性の評価を、室温における窒素透過試験により行った。緻密になった膜について酸素透過能を酸素透過試験により測定した。

4-2-5-1. XRD 測定

装置には RINT2000(リガク)を用いた。合成した膜の表面を 2θ (CuK α) = $10\sim 60^\circ$ の範囲で XRD 測定を行い、同定した。

4-2-5-2. 窒素透過試験

多孔質層中の気体の拡散性または膜の欠陥の有無を調べるため、窒素透過試験装置(Fig. 4-1)を用いて室温で窒素の透過試験を行った。 $1.0 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ にて窒素の流量を測定し、Eq. 4-1 により透過係数 P を算出した。

$$P = \frac{J_v}{\Delta P} = \frac{P'V_f}{RT} \cdot \frac{1}{A} \cdot \frac{1}{\Delta P} \quad (\text{Eq. 4-1})$$

ここで、 J_v は透過流束 ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)、 ΔP は膜両側の圧力差 (Pa)、 P' は大気圧 (atm)、 V_f は透過流量 ($1\cdot\text{s}^{-1}$)、 R は気体定数、 T は室温 (K)、 A は膜面積 (m^2) である。窒素の透過がソーブフィルムメーターの測定限界 ($P=10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ 程度) 以下になった膜を緻密な膜とした。

4-2-5-3. SEM による観察

装置には S-2150(日立)を用いた。膜をニッパーで割り、Au スパッタによりコーティングしたものについて表面および断面を SEM により

観察し、非対称膜の緻密層の膜厚を算出した。

4-2-5-4. EDX による組成分析

装置には S-2150(エダックスジャパン)を用いた。膜を SEM 観察の場合と同様に処理し、表面および断面の組成分析を行った。

4-2-5-5. TG 測定

装置には DTG50-H(島津)を用いた。SFC-2 粉末 0.35 g とエチルセルロース粉末 0.04 g をメノウ乳鉢で 5 分間混合し、錠剤成型器により 370 MPa で 5 分間加圧成型したものを、酸素中において昇温速度 1 °C/min で TG 測定をした。

4-2-5-6. 高温における酸素透過試験

緻密な膜について、酸素透過試験装置(Fig. 4-2)を用い、600~900 °C の範囲で透過試験を行った。まず、900 °C にてシールされたことを確認し、その後、850、800、750、700、600 °C と温度を変化させて測定を行った。透過側外管には ϕ 9.5-7.5 mm の石英ガラス管を用い、 ϕ 10-8 mm、厚さ 1 mm 程度のパイレックスガラスリングを用いてシールした。昇降温速度は 2 °C/min で、空気側には Air を 100 ml/min で流通させた。また、透過側にスイープガスとして He を 50 ml/min で流通させた。サンプリングは六方バルブを用いて行った。検出には TCD(GC-8A, 島津製作所)を用い、充填剤としてモレキュラーシーブ 5A を用いた。

4-3. 実験結果

4-3-1. 対称膜についての検討

4-3-1-1. 粉砕回数の異なる SFC-2 粉末を用いた膜の成型性

粉砕回数の異なる SFC-2 粉末を用いて対称膜の合成を試みた。1 回粉砕の SFC-2 粉末 0.5 g を用いて対称膜を加圧成型したところ、問題なく成型できた(S-1)。同様に 2 回粉砕の SFC-2 粉末 0.5 g を用いて加圧成型したところ、壊れずに成型できた場合もあったが(S-2)、ほとんどの場合、錠剤成型器から取り出す際に壊れてしまった。このことから、SFC-2 粉末の焼成および粉砕回数が増えると成型性が悪くなったといえる。

4-3-1-2. バインダーを用いた製膜

4-3-1-1. で述べたように 2 回粉砕の SFC-2 粉末を用いて製膜を行ったところ、多くの場合錠剤成型器からの取り出しの際に壊れたため、微量のエチルセルロースをバインダーとして用い、製膜する方法を試みた。SFC-2 中の微量のエチルセルロースは低温で燃焼し、燃焼した部分は一時的に細孔になる。しかし、その細孔は微小であるため、その後高温で焼結し、緻密な膜が形成される。バインダーとして微量のエチルセルロースを混合することにより、錠剤成型器から取り出す際に壊れることなく製膜できた(S-4, 5, 6, 7)。比較として、2 回粉砕の SFC-2 粉末 0.5 g の対称膜(S-3)の焼成後の XRD パターンと、バインダーを用いた 2 回粉砕の SFC-2 粉末 0.5 g の対称膜(S-4)の焼成後の XRD パターンを Fig. 4-3 に示す。Fig. 4-3 には、U. Balachandran らにより報告されている SFC-2 の回折線も一緒に示す 1)。Fig. 4-3 より、S-3、S-4 とほぼ同じ回折線が得られており、U. Balachandran らにより報告されている SFC-2 回折線とも一致していることがわかる。また、S-3 および S-4 の SEM 像を Fig. 4-4、Fig. 4-5 に示す。Fig. 4-4 と Fig. 4-5 を比べると、表面、断面ともバインダ

ーを導入していない対称膜と比べて変化はみられなかった。また、バインダーを用いて合成した対称膜(S-5)について窒素透過試験を行ったところ、窒素の透過は確認されなかった。

これらのことから、バインダーを用いることにより成型性が向上し、また、焼成後の構造はバインダーを用いない場合と比べ変化せず、緻密な膜が得られていることがわかった。

4-3-2. 非対称膜についての検討

本研究の製膜方法により SFC-2 非対称膜を合成することができた(Fig. 4-6)。Fig. 4-6 は、緻密層に 1 回粉碎の SFC-2 粉末 0.1 g、多孔質層に多孔質層用粉末 II 0.39 g を用いて合成し(A-12)、酸素透過試験を行った後の膜である。Fig. 4-6 より、上部に 210 μm の緻密層、下部にはエチルセルロースによって細孔が形成された多孔質層が確認できる。

4-3-2-1. 膜の焼成における昇降温速度の検討

緻密層に 1 回粉碎の SFC-2 粉末 0.03 g、多孔質層に多孔質層用粉末 II 0.39 g を用いて錠剤成型器により製膜した非対称膜を昇降温速度 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で焼成したところ、緻密層の一部が剥離した(A-1)。剥離した部分の断面の SEM 像を Fig. 4-7 に示す。これは、エチルセルロースの急激な燃焼で生じた気体による内部からの圧力や、緻密層と多孔質層の収縮の違いに原因があると考えられる。そこで、同様の膜を昇降温速度 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で焼成したところ、緻密層は剥離しなかった(A-2)。

4-3-2-2. 粉碎回数の異なる SFC-2 粉末を用いた膜の成型性

対称膜は 1 回粉碎の SFC-2 を用いた場合には成型性がよかったが 2 回粉碎のものを用いた場合、成型性に問題があった(4-3-1-1.)。それに対して、非対称膜は 1 回、2 回粉碎の SFC-2 粉末のどちらを用いても成型性がよかった。成型時には多孔質層中に多量のエチルセルロースが含まれており、これがバインダーと同様の役割を果たしているために 2 回粉碎の SFC-2 粉末を用いた場合でも成型性がよかったと考えられる。

4-3-2-3. バインダーを用いた製膜

緻密層に 2 回粉碎の SFC-2 粉末 0.03 g、多孔質層に多孔質層用粉末 II 0.39 g を用いて加圧成型し、昇降温速度 1 °C/min で焼成を行い、非対称膜を合成した(A-3)。A-3 の膜表面を SEM により観察したところクラックが観察された(Fig. 4-8)。そこで、バインダー入り SFC-2 粉末 0.03 g を緻密層に用いて A-3 と同様に非対称膜を合成した(A-4)。クラックは生じず、窒素透過試験を行ったところ、窒素の透過は確認されなかった。A-4 の断面および表面の SEM 像を Fig. 4-9 に示す。

よって、対称膜の場合と同様、非対称膜においても緻密層にバインダーを用いることで、成型性が向上することがわかった。さらに、微量のエチルセルロースを含むバインダーを用いても SFC-2 量 0.03 g の緻密層において緻密な層が形成されることがわかった。

4-3-2-6. 薄膜化の限界

本研究の目的のひとつである酸素透過膜の薄膜化を実現するためには、緻密層に用いる SFC-2 粉末量を出来る限り少量に抑えることが必要となる。本研究の製膜方法では、まず、錠剤成型器に緻密層となる SFC-2 粉末を入れ、

(多孔質層用粉末 I)を用いて合成した非対称膜(A-5, 6, 7)の SEM 像を Fig. 4-11 に示す。ただし、いずれも酸素透過試験後の膜であり、また、緻密層の SFC-2 量は異なる。Fig. 4-11 より膜ごとに細孔の形状が著しく異なり、再現性に問題があることがわかる。そこで、あらかじめ SFC-2 粉末 7 g とエチルセルロース粉末 0.8 g を混合し、10 分間粉碎したもの(多孔質層用粉末 II)を 0.39 g 用いて、多孔質層とした非対称膜を合成した(A-8, 9, 10)。ただし、いずれも酸素透過試験後の膜であり、また、緻密層の SFC-2 量は異なる。Fig. 4-12 にこれらの膜の SEM 像を示す。細孔の形状がほぼ同じ膜が得られていることがわかる。この操作により、非対称膜における多孔質層の製膜の再現性は改善できたと考えられる。

また、多孔質層中の気体の拡散性を評価するために、2 回粉碎の SFC-2 粉末を用いて作製した多孔質層用粉末 II 0.39 g を用い、多孔質層部分のみの膜を 3 つ合成し、室温にて窒素透過試験を行った。結果を Table 4-3 に示す。3 つの膜について、ほぼ同じ透過係数が得られており、多孔質層の再現性が確認された。

なお、多孔質層の空隙率を対称膜の密度から算出したところ 27 %であることがわかった。

Table 4-3 N₂ permeance through SFC-2 porous membranes.

The membranes were prepared with the mixture of SFC-2 powder : 0.35 g and ethyl cellulose : 0.04 g.

Sample	Permeance mol·m ⁻² ·s ⁻¹ ·Pa ⁻¹
1	4.21×10 ⁻⁶
2	4.88×10 ⁻⁶
3	5.91×10 ⁻⁶

4-3-3-3. 高温での安定性の評価

1 回粉碎の SFC-2 粉末を用いて作製した多孔質用粉末 II 0.39 g を用いて多孔質層部分のみの膜を合成した。これを用いて、酸素透過試験の最高温度である 900 °C で 10、20、または 50 時間、昇降温速度 2 °C/min にて焼成し、室温で窒素透過試験を行う操作を繰り返すことで高温での多孔質層の安定性の評価を行った。その結果を Fig. 4-13 に示す。Fig. 4-13 より焼成を 150 時間行っても窒素透過係数は最初に比べ大きく変化することはなく、高温でもシタリングによる気体の拡散性の低下はみられなかった。また、150 時間焼成を行っても膜の変形などはなかった。よって、多孔質層は酸素透過試験を行う温度で安定であることがわかった。

4-4. 結論

SFC-2 対称膜、非対称膜の製膜について検討を行った。また、多孔質層の構造、再現性について評価を行った。

- ・ SFC-2 粉末にバインダーとしてエチルセルロースを用いることにより対称膜、非対称膜とも成型性が向上した。焼成後の構造は SEM によりバインダーを用いない場合と比べ変化せず、XRD 測定により、同じ回折線が得られることを確認した。また、バインダーを用いても窒素を透過しない緻密な層が形成されていた。
- ・ 本研究の製膜方法による薄膜化の限界は緻密層 SFC-2 量 0.03 g (緻密層膜厚 約 100 μm) 程度であると考えられる。
- ・ 多孔質層の空隙率は 27% であった。

- ・ 多孔質層部分を 900 °C で 150 時間焼成しても、シンタリングによる気体の拡散性の低下はみられず、膜の変形などもなかった。よって、多孔質層は酸素透過試験を行う温度で安定であることがわかった。

4章 参考文献

- 1) U. Balachandran et al., *Solid State Ionics*, **83**, (1996), 61-67

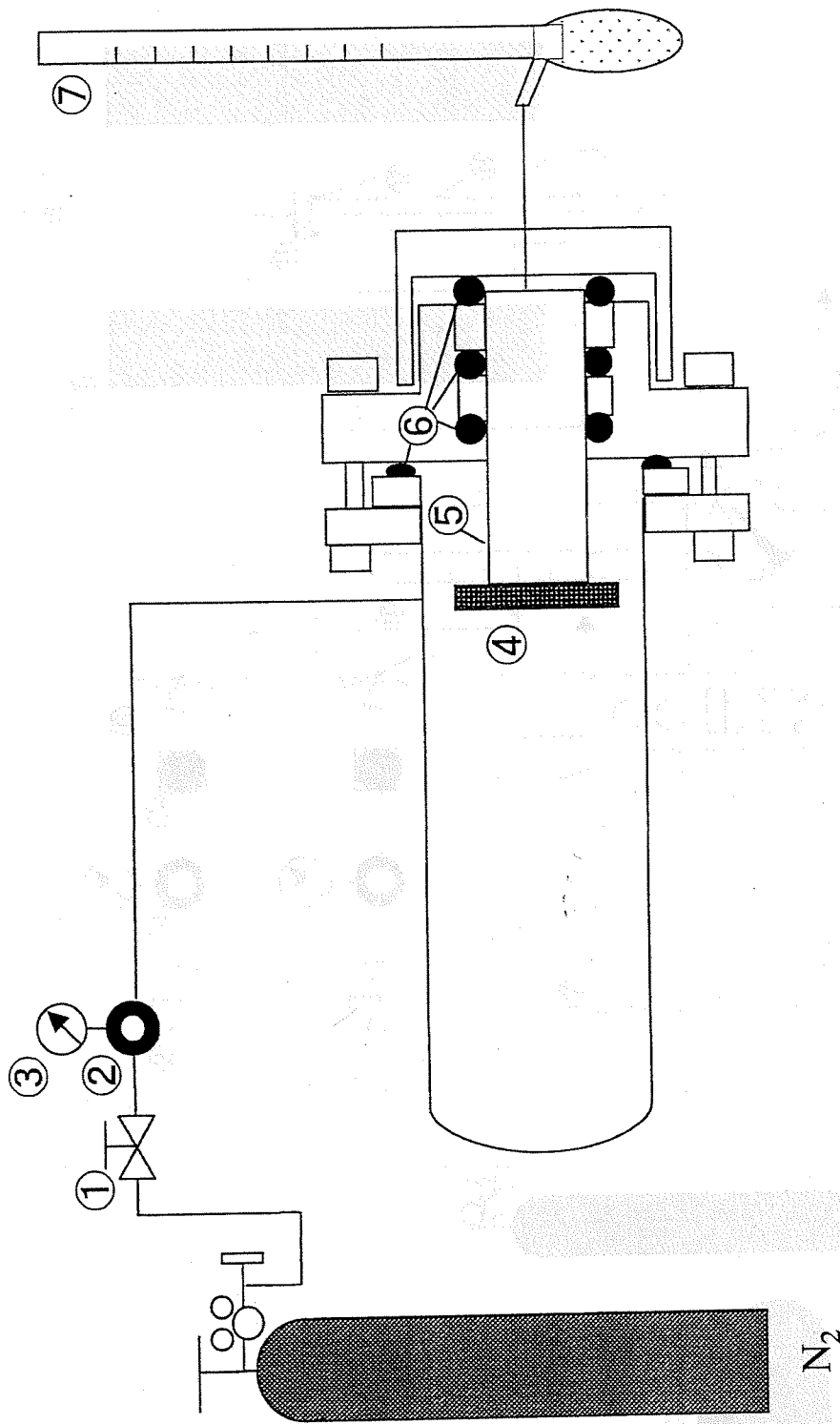


Fig. 4-1 Schematic diagram of nitrogen permeation experimental apparatus.
 ① Stop valve, ② Pressure gauge, ③ Pressure regulator, ④ Membrane,
 ⑤, Glass tube ⑥ O ring, ⑦ Soap film meter

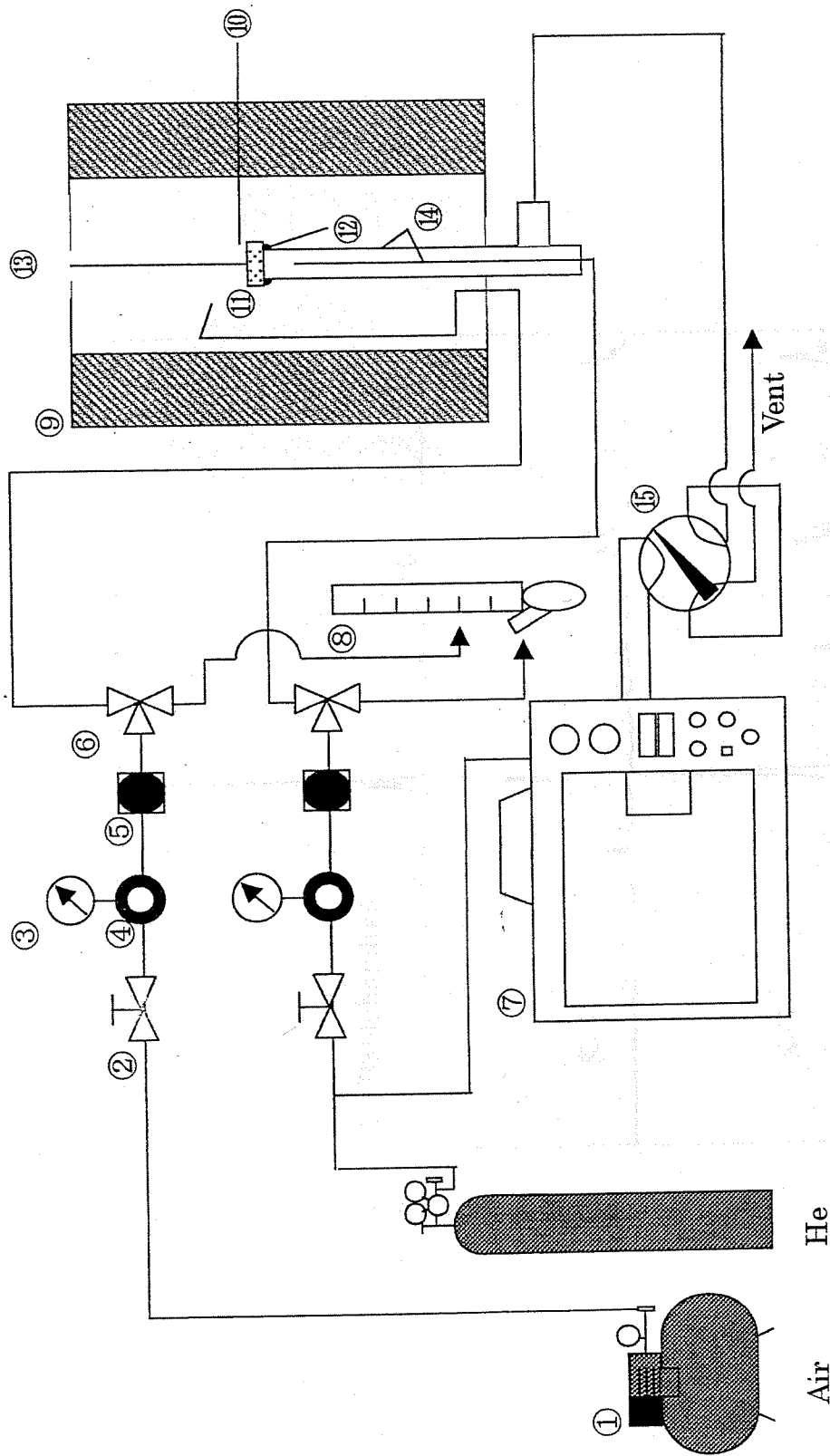


Fig. 4-2 Schematic diagram of oxygen permeation experimental apparatus. ① Compressor, ② Stop valve, ③ Pressure gauge, ④ Pressure regulator, ⑤ Mass flow controller, ⑥ 3way valve, ⑦ TCD, ⑧ Soap film meter, ⑨ Electric furnace, ⑩ Thermocouple, ⑪ Sample, ⑫ Glass seal, ⑬ Weight ⑭ Quartz tube, ⑮ 6way valve.

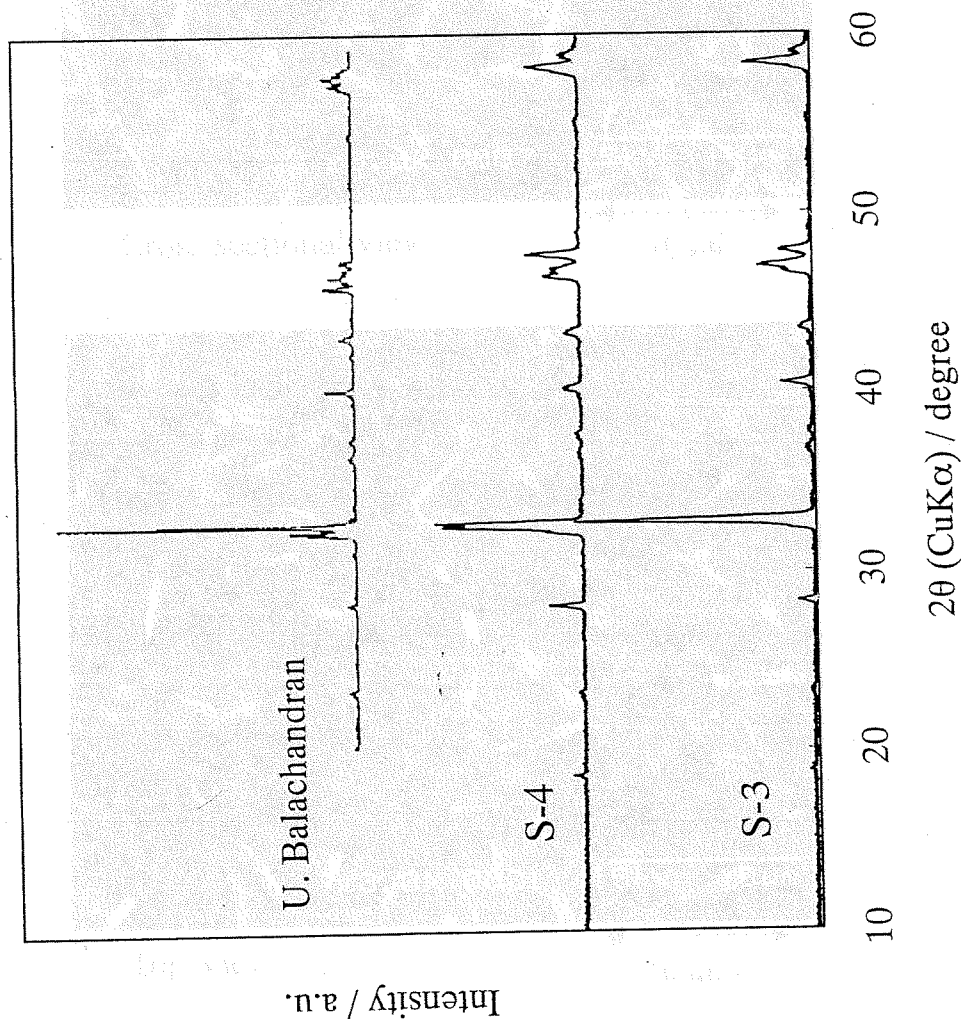
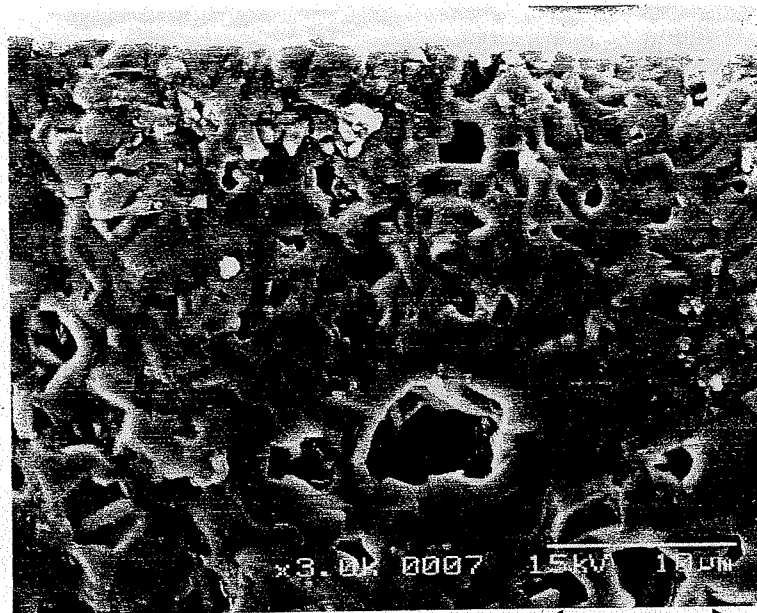


Fig. 4-3 XRD patterns for the S-3 and S-4 (including binder).



Cross sectional view

10 μm



Top View

10 μm

Fig. 4-4 SEM image for the cross sectional view and top view of the symmetric membrane S-3 before oxygen permeation measurement.

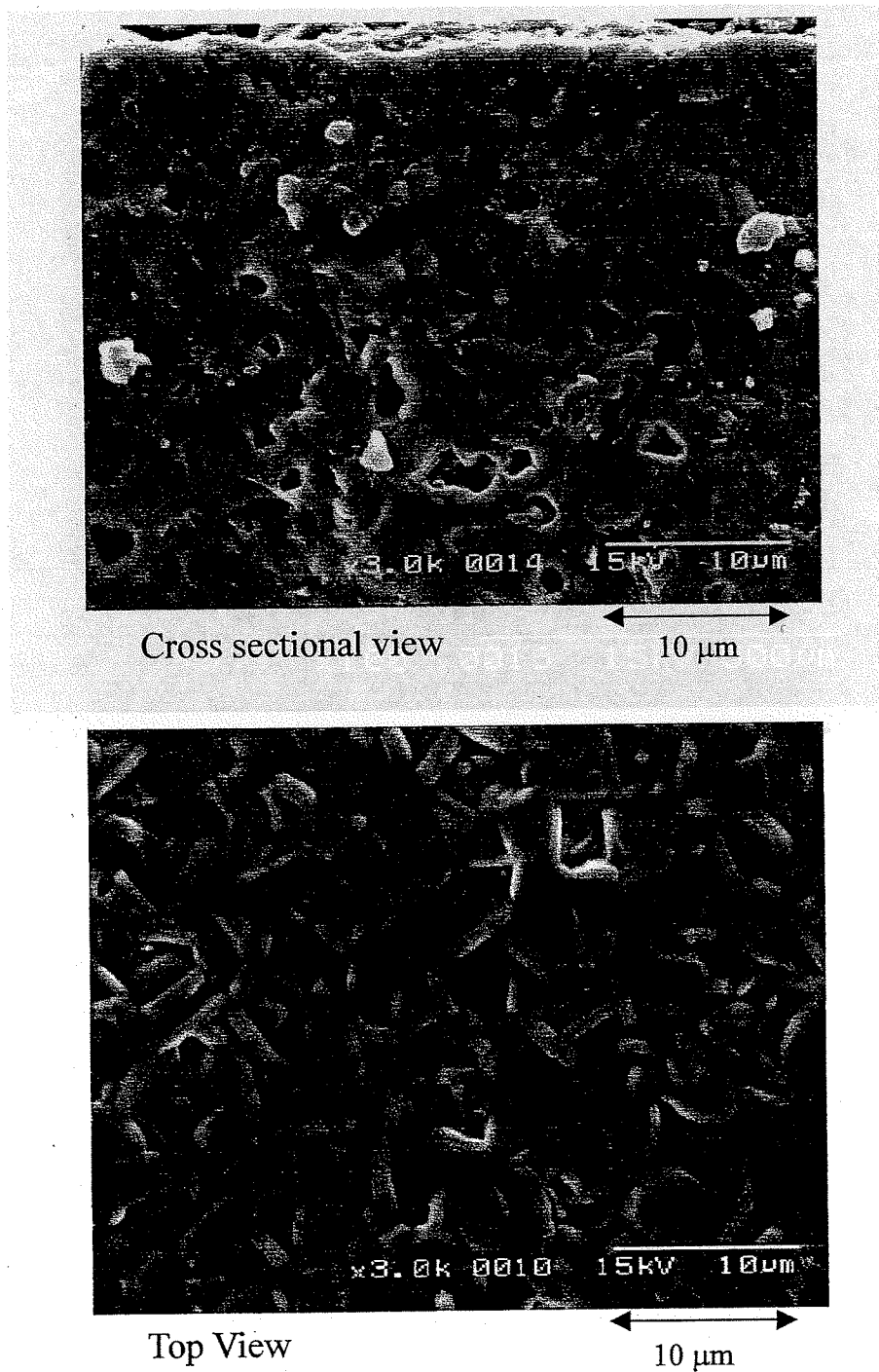


Fig. 4-5 SEM image for the cross sectional view of the symmetric membrane S-4 (including binder) before oxygen permeation measurement.

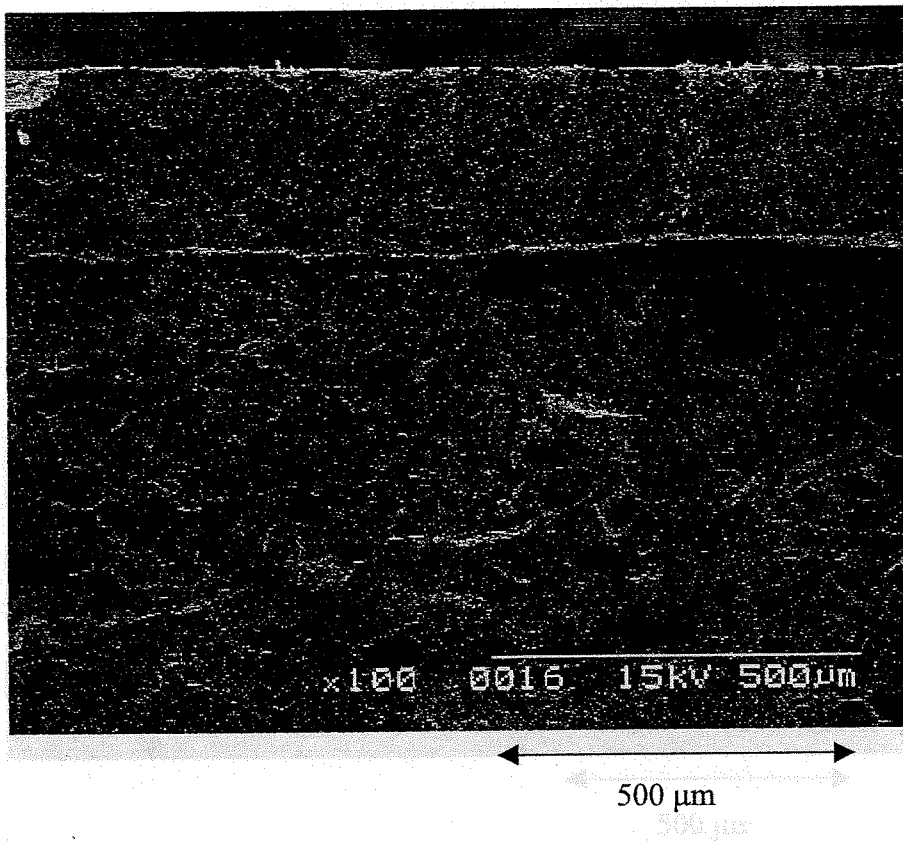


Fig. 4-6 SEM image for the cross sectional view of the asymmetric membrane A-12 after oxygen permeation measurement.

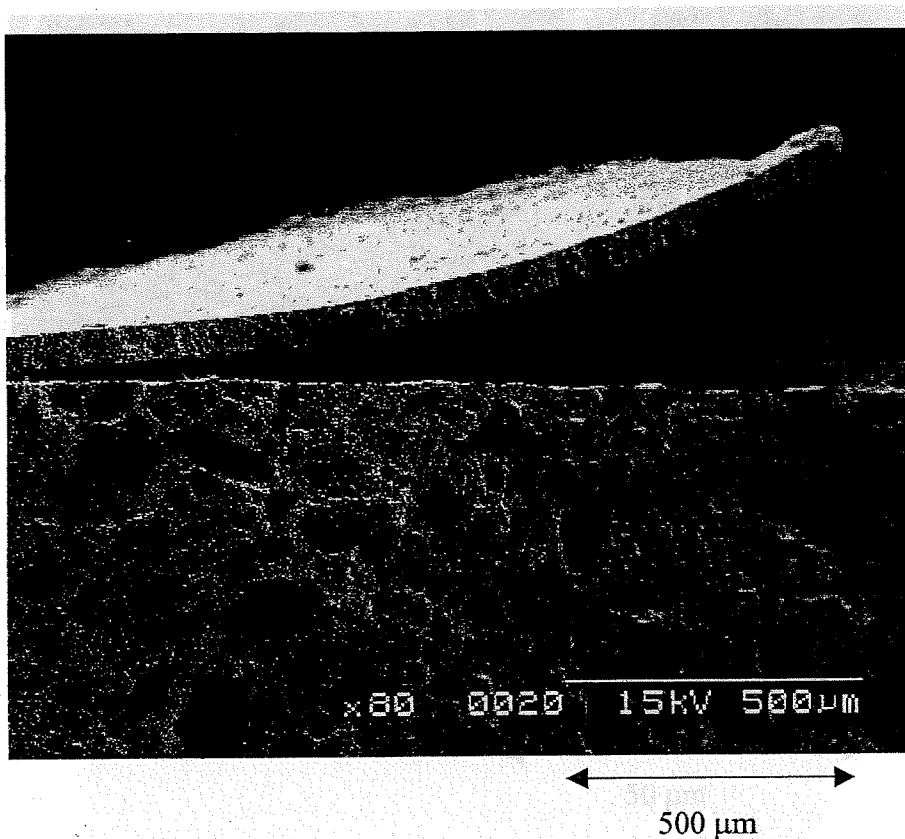
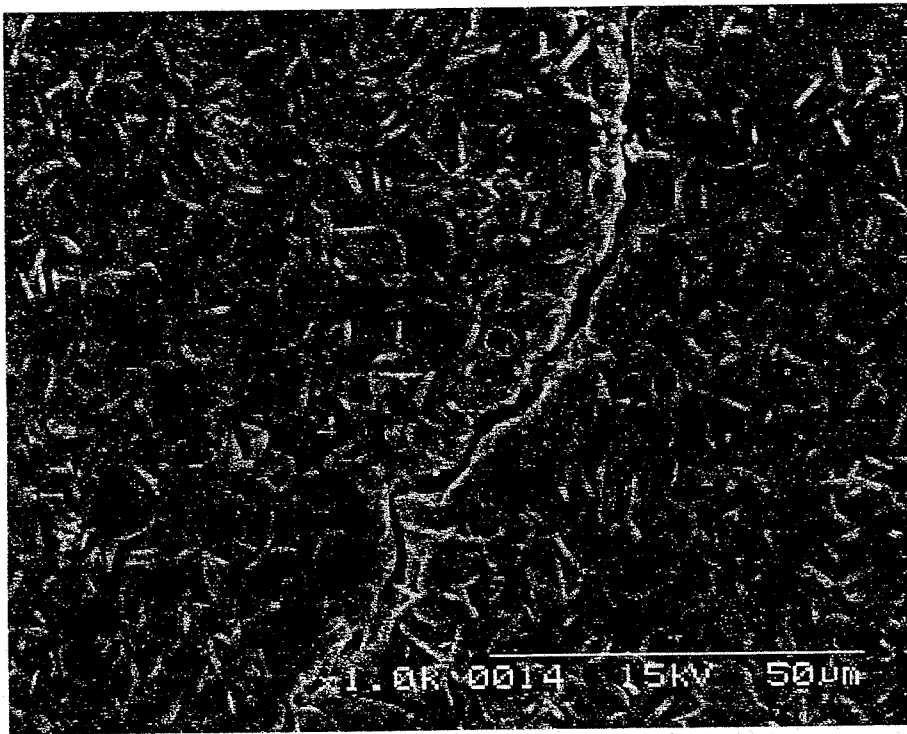
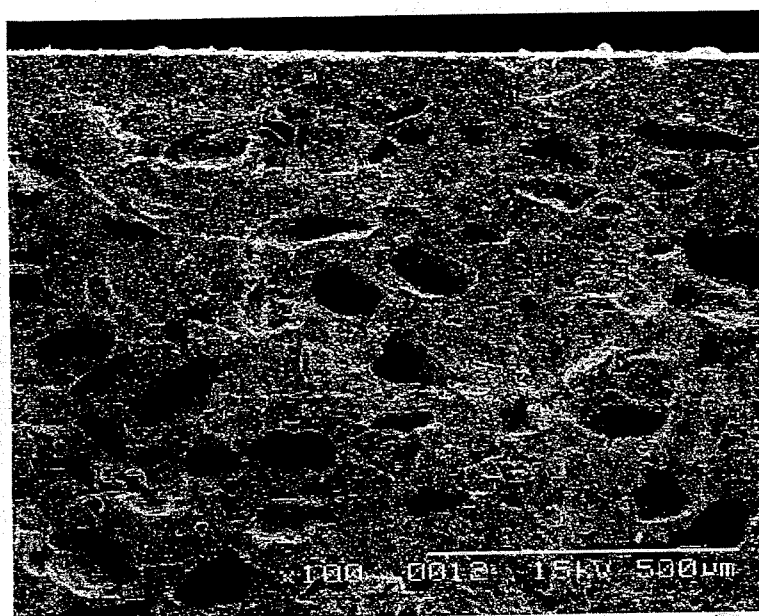


Fig. 4-7 SEM image for the cross sectional view of the asymmetric membrane A-1 broken before oxygen permeation measurement during calcinations heated at 2 °C/min.



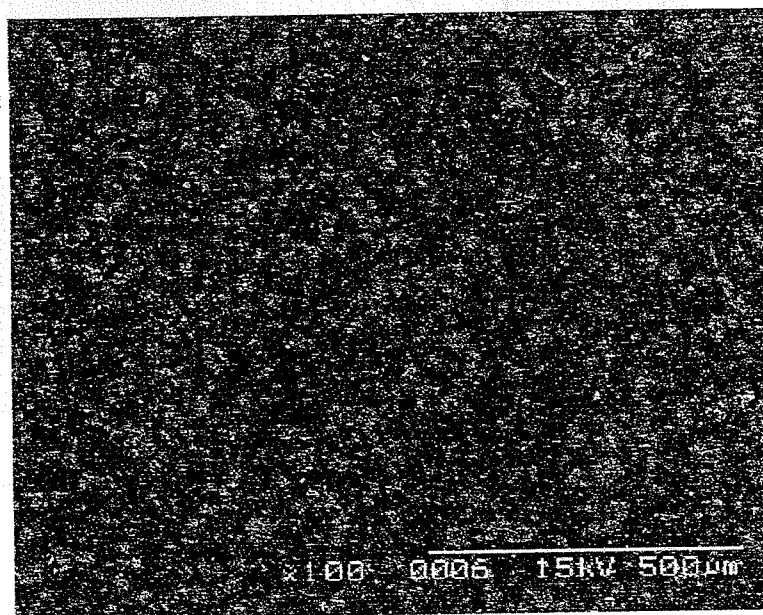
50 μm

Fig. 4-8 SEM image for the top view of the asymmetric membrane A-3 (dense layer 0.03 g) before oxygen permeation measurement.



Cross sectional view

500 μm



Top View

500 μm

Fig. 4-9 SEM image for the cross sectional view and top view of the asymmetric membrane A-4 (dense layer 0.03 g including binder) before oxygen permeation measurement.

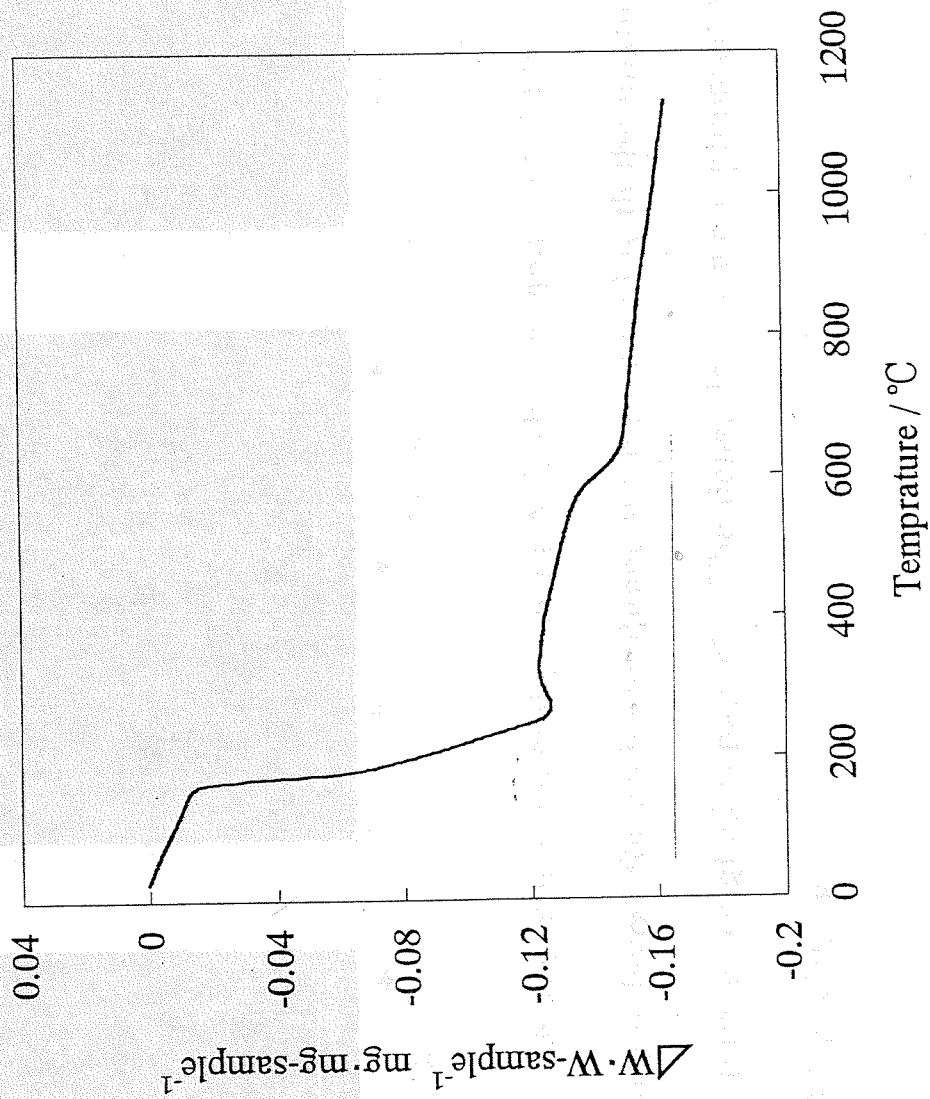


Fig. 4-10 TGA result for the disc prepared by pressing the mixture of SFC-2 : 0.35 g and ethyl cellulose : 0.04 g.

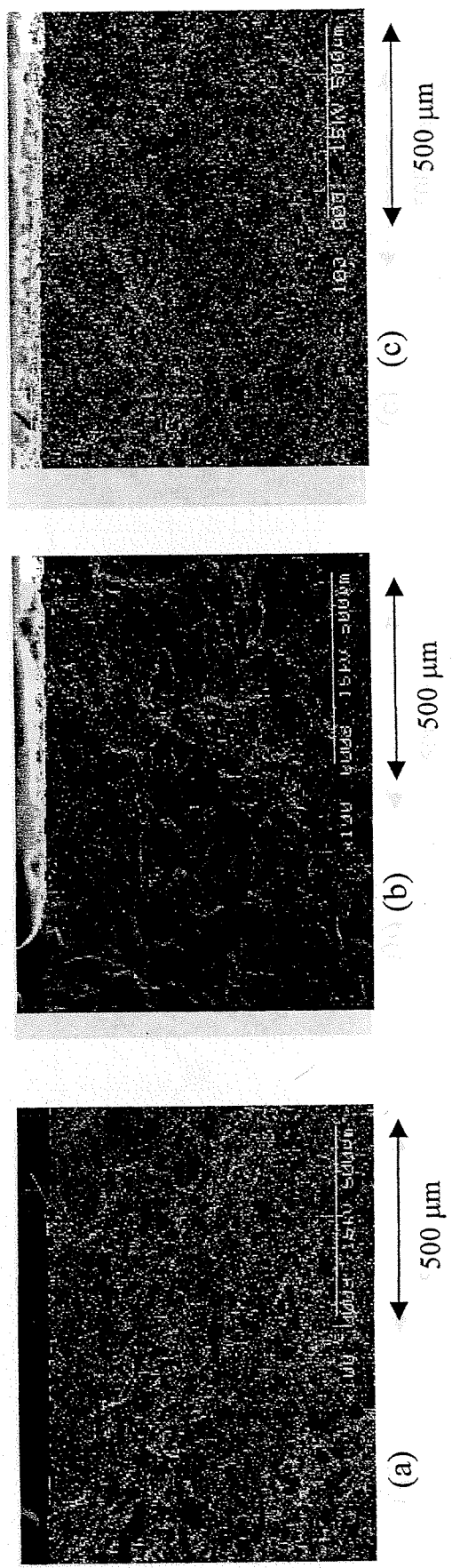


Fig. 4-11 SEM image for asymmetric membranes (a)A-5, (b)A-6, and (c)A-7 after oxygen permeation measurement. The porous layers for each membrane were prepared with the mixture of SFC-2 : 0.5 g and ethyl cellulose : 0.05 g weighed separately. The dense layers were prepared with the powder of SFC-2 (a)0.05 g (b)0.1 g (c)0.1 g.

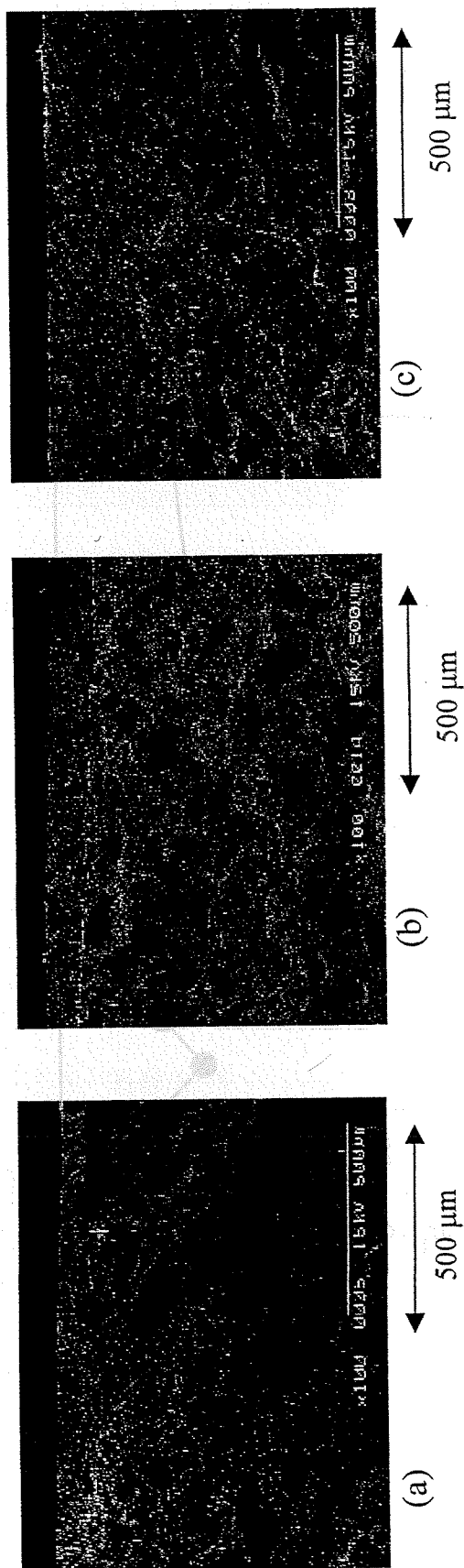


Fig. 4-12 SEM image for asymmetric membranes (a) A-8 (b) A-9 before and (c) A-10 after oxygen permeation measurement. The porous layers for all membranes were prepared with same mixture (SFC-2 : 7 g and ethyl cellulose : 0.8 g). The dense layers were prepared with the powder of SFC-2 : (a)0.03 g (b)0.05 g (c)0.1 g.

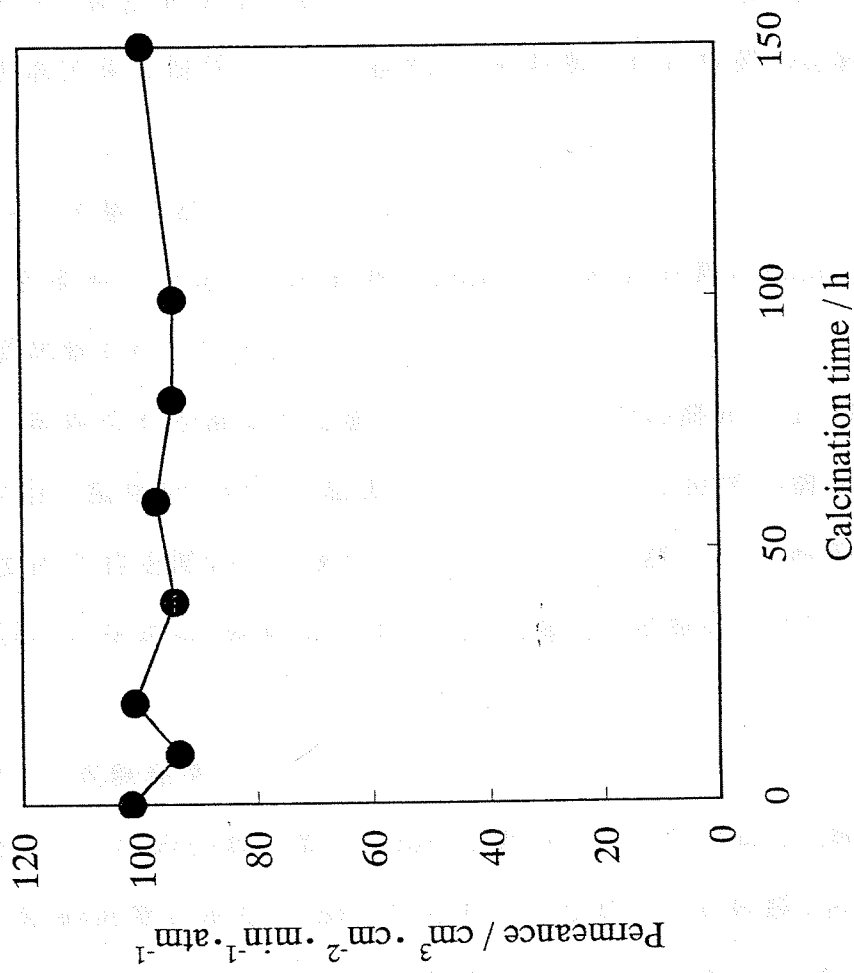


Fig. 4-13 Calcination time dependency of N₂ permeance through porous layer at room temperature. The sample was calcined at 900 °C for 10, 20 or 50 h with heating and cooling rate of 2 °C/min for each plot.

第 5 章 SrFeCo_{0.5}O_x 膜の酸素透過能の評価

5-1. 緒言

原料となる SFC-2 粉末の焼成および粉砕回数、合成に使用した SFC-2 粉末量など様々な条件で合成した SFC-2 対称膜、非対称膜について酸素透過試験を行った。そして、SFC-2 粉末の焼成および粉砕回数が異なる SFC-2 粉末を用いて合成した膜の酸素透過能に対する影響、酸素透過流束の経時変化、温度依存性、活性化エネルギーについて検討した。また、膜厚と酸素透過流束の関係について検討し、対称膜と非対称膜の比較を行った。

5-2. 実験方法

各条件で合成した対称膜(Table4-1)、非対称膜(Table4-2)について酸素透過試験を行った(4-2-5-6.)。

経時変化を測定する場合には、900 °Cでの測定を 10 時間程度行った。その後、温度を下げ、各温度で 15 分ごとに 2~3 回ずつ測定を行った。また、温度依存性を測定する場合には、900 °Cでの測定を 1 時間程度行い、850 °C以下の測定は、経時変化を測定する場合と同様に行った。

5-3. 実験結果

5-3-1. 粉砕回数の異なる SFC-2 粉末を用いて合成した膜の酸素透過能

粉砕回数の異なる SFC-2 を用いて合成した対称膜と非対称膜について酸素透過試験を行い、SFC-2 粉末の焼成回数と粉砕回数が酸素透過能に及ぼす影響について検討した。

1 回粉砕の SFC-2 粉末 0.5 g を用いて合成した対称膜(S-1 膜厚 1.10 mm)と 2 回粉砕の SFC-2 粉末 0.5 g を用いて合成した対称膜(S-2 膜厚 1.05mm)について XRD 測定を行った(Fig. 5-1)。Fig. 5-1 より S-1、2 とも

SFC-2 の回折線と一致し、また、互いに比較的近い回折線が得られた。

次に、S-1、2 について酸素透過試験を行い、経時変化を測定した。900 °C における S-1 および S-2 の経時変化を Fig. 5-2 に示す。900 °C にて試験開始 1 時間後の酸素透過流束は S-1 が $0.06 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 、S-2 が $0.12 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ であり、2 回粉砕した SFC-2 粉末を用いた対称膜の方が 1 回粉砕のものより高い酸素透過流束を示した。

また、1 回粉砕の SFC-2 粉末 0.1 g を緻密層に、多孔質層用粉末 II 0.39 g を多孔質層に用いて合成した非対称膜(A-11)と、2 回粉砕の SFC-2 粉末 0.1 g を緻密層に、多孔質層用粉末 II 0.39 g を多孔質層に用いて合成した非対称膜(A-12)について XRD 測定を行った(Fig. 5-3)。Fig. 5-3 より A-11、12 とも SFC-2 の回折線と一致した。また、A-11、12 の回折線を比較すると、ほぼ同じ回折線が得られている。

次に、A-11、12 について酸素透過試験を行い、経時変化を測定した。900 °C における A-11、A-12 の経時変化を Fig. 5-4 に示す。900 °C にて試験開始 1 時間後の酸素透過流束は A-11 が $0.18 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ 、A-12 が $0.28 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{min}$ であり、2 回粉砕した SFC-2 粉末を用いた非対称膜の方が 1 回粉砕のものより高い酸素透過流束を示した。なお、酸素透過試験終了後 A-11 および A-12 について SEM 観察を行い、緻密層の膜厚を算出したところ A-11、A-12 とも 210 μm であった。

対称膜、非対称膜どちらについても焼成、粉砕回数が増すと酸素透過能が大幅に向上していることが確認された。

5-3-1. 粉砕と酸素透過能の関係

5-3-2. 酸素透過流束の経時変化

2 回粉砕の SFC-2 粉末 0.5 g を用いて合成した対称膜(S-2)に対して酸素透過試験を行い、900 °C での経時変化を測定し、その後温度を変化させた。

S-2 の酸素透過試験における経時変化を Fig. 5-5 に示す。測定開始後、透過側における膜内の格子酸素の放出量の減少により酸素透過流束は減少し、その後は安定するはずである。しかし、Figs. 5-5 より 900 °C において酸素透過流束が時間とともに減少し続けていることが確認できる。そこで、酸素透過流束が減少し続ける原因を調べるために酸素透過試験終了後の S-2 について XRD、SEM、EDX を用いて測定を行った。XRD パターンを Fig. 5-6 に、膜表面付近の断面および透過側膜表面の SEM 像を Fig. 5-7 に示す。また、EDX による膜断面の組成分析の結果を Fig. 5-8 に示す。EDX 測定により膜表面の元素組成を調べたところ、Sr が約 80 % であり、膜断面の元素組成についても Fig. 5-8 より透過側と空気側の表面付近で Sr が多く確認できる。さらに Fig. 5-6 より、酸化ストロンチウムの回折線が現れていることから膜の表面が酸化ストロンチウムに覆われていると考えられる。Fig. 5-7 をみると、膜表面に 10 μm 程度の層が確認でき、この部分が酸化ストロンチウムであると考えられる。これらより、膜の組成や表面の構造が時間とともに変化し、酸素透過流束が減少しつづけたと考えられる。Sr が表面に移動する原因として、酸素透過に伴う電荷の移動や、空気側において Sr が CO_2 や H_2O と反応し表面付近に析出することなどが考えられる。

一方、850 °C 以下にすると、酸素透過流束は安定した。これは、900 °C で長時間測定を行った際に、膜の劣化が生じ、その後の 850 °C 以下ではそれ以上の劣化が生じなかったためであると考えられる。

5-3-3. 膜厚と酸素透過流束の関係

多孔質層に多孔質層用粉末 II 0.39 g を用い、緻密層には 2 回粉碎の SFC-2 粉末をそれぞれ、0.05 g(A-13)、0.075 g(A-14)、0.1 g(A-15)、0.15 g(A-16, 17)、0.2 g(A-18, 19)を用いて非対称膜を合成した。また、バインダー

を用いた SFC-2 粉末 0.5 g を用いて対称膜(S-6 膜厚 0.95 mm)を合成した。これらの膜について XRD 測定を行った。A-13, A14, A-15, A-16 の XRD パターンを Fig. 5-9 に、A-17, A-18, A-19, S-6 の XRD パターンを Fig. 5-10 に示す。Fig. 5-9、Fig. 5-10 より、互いに比較的近い回折線が得られており、SFC-2 の回折線と一致している。また、5-3-2. で述べたように酸素透過試験において対称膜、非対称膜いずれも 900 °C で酸素透過流束が減少し続けたため、A-13, A14, A-15, A-16 A-17, A-18, A-19, S-6 の膜について 900 °C で 1 時間測定を行った後、降温し、温度依存性を調べた。酸素透過試験の結果として膜厚の大きく異なる 3 つの膜、A-13(非対称膜 緻密層 0.05 g)、A-18(非対称膜 緻密層 0.2 g)、S-6(対称膜 0.5 g)の温度依存性を Fig. 5-11 に示す。Fig. 5-11 より A-13 と A-18 の 600 °C における酸素透過流束が直線上にないことがわかる。900 °C ~ 700 °C までは、直線上にあり、600 °C のみが直線からはずれるという傾向は、他の対称膜、非対称膜についてもみられた。

8 個の膜について、膜厚および酸素透過試験結果についてまとめたものを Table5-1 に示す。ここで、酸素透過の活性化エネルギーは直線にのる 700 ~ 900 °C の酸素透過流束から算出した。また、膜厚と 900 °C での酸素透過流束の関係を Fig. 5-12 に示す。

Table5-1 よりいずれの膜についても 71 ~ 93 kJ/mol と、比較的近い活性化エネルギーを示していることがわかる。また、Fig. 5-12 より膜厚が小さくなるほど酸素透過流束が大きくなっている。膜厚が小さくなり、表面交換が酸素透過を制限するとき、酸素透過は膜厚によらず一定となる。したがって、今回合成した膜において、緻密層膜厚 150 μm 以上の範囲では酸素透過は表面交換により制限されていないと考えられる。

Table 5-1 Dense layer thickness and oxygen permeation flux at 900 °C and activation energy.

Sample	Dense layer thickness (L_d) μm	Total thickness (L_T) mm	Oxygen permeation flux at 900 °C (J_{O_2}) $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	Activation energy (E_a) $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
A-13	150	1.10	0.23	72
A-14	170	1.10	0.19	71
A-15	200	1.15	0.22	77
A-16	280	1.30	0.18	79
A-17	310	1.25	0.20	81
A-18	400	1.45	0.18	81
A-19	410	1.35	0.13	79
S-6	950	0.95	0.05	93

5-3-4. 対称膜と非対称膜の比較

Fig. 5-12 より最も酸素透過流束の小さい S-6(対称膜 0.5 g、膜厚 950 μm)と最も酸素透過流束の大きい A-13(非対称膜 緻密層 0.05 g、膜厚 150 μm)を比較すると、本研究の目的である薄膜化による酸素透過能の向上が、非対称膜化により実現できたといえる。

また、既往の研究で非対称膜化することの課題として挙げられていた4点について考察する(3-5-5.)。

(1)緻密層の原料に懸濁液や錯体を用いた場合、焼成中に乾燥や分解により収縮するため、緻密層を形成することが困難である。

本研究では緻密層原料に酸化物を用いているため、焼成中の乾燥や分解による収縮が起こりにくい。今回の製膜法により緻密層膜厚 150

μm の緻密な薄膜を合成することが出来た。さらに、微量のエチルセルロースをバインダーとして用いる製膜法により緻密層膜厚 $95 \mu\text{m}$ の緻密な薄膜を合成することができた。

(2) 緻密層に用いる物質と多孔質層に用いる物質の熱膨張率が異なる場合、高温にしたとき緻密層が多孔質層から剥離する。

(3) 緻密層と多孔質層に異なる物質を用いた場合、膜の焼成や酸素透過を行う温度で緻密層と多孔質層が互いに固相反応する。

本研究では、緻密層と多孔質層に同じ物質(SFC-2)を用いることで熱膨張率の違いによる緻密層の剥離、緻密層と多孔質層の固相反応を抑制した。

(4) 酸素透過を行う温度で多孔質層が焼結して気体の拡散性が低下する。

4-3-3-3. で検討したように SFC-2 とエチルセルロースを用いて合成した多孔質層は 150 時間の焼成を行っても気体の拡散性の低下はみられなかった。

5-4. 研究の展望

対称膜と非対称膜の酸素透過流束を比較すると薄膜化により期待されたほどの酸素透過能の向上はみられなかった。これは、多孔質層の影響であると考えられるため、多孔質層構造についての検討を重ねていけば、薄膜化による酸素透過能の大幅な向上が期待される。これにより、十分な酸素透過能と

強度を兼ね備えた膜が合成され、合成ガス製造用膜反応器を実現することができると考える。

5-5. 結論

原料となる SFC-2 粉末の焼成および粉碎回数、合成に使用した SFC-2 粉末量など様々な条件で合成した SFC-2 対称膜、非対称膜について酸素透過試験を行った。

- ・ 対称膜、非対称膜どちらについても粉碎時間、焼成時間が増すと、酸素透過能が向上した。
- ・ 対称膜および非対称膜について酸素透過流束の経時変化を測定したところ、900 °Cにおいて長時間経過しても酸素透過流束が安定しなかった。原因は、膜表面が酸化ストロンチウムに覆われ、組成や構造が時間とともに変化しているためと考えられる。
- ・ 緻密層膜厚 150~410 μm の非対称膜および膜厚 950 μm の対称膜について酸素透過試験を行った。活性化エネルギーは 71~93 kJ/mol と比較的近く、また、膜厚が小さくなるほど酸素透過流束が増大した。

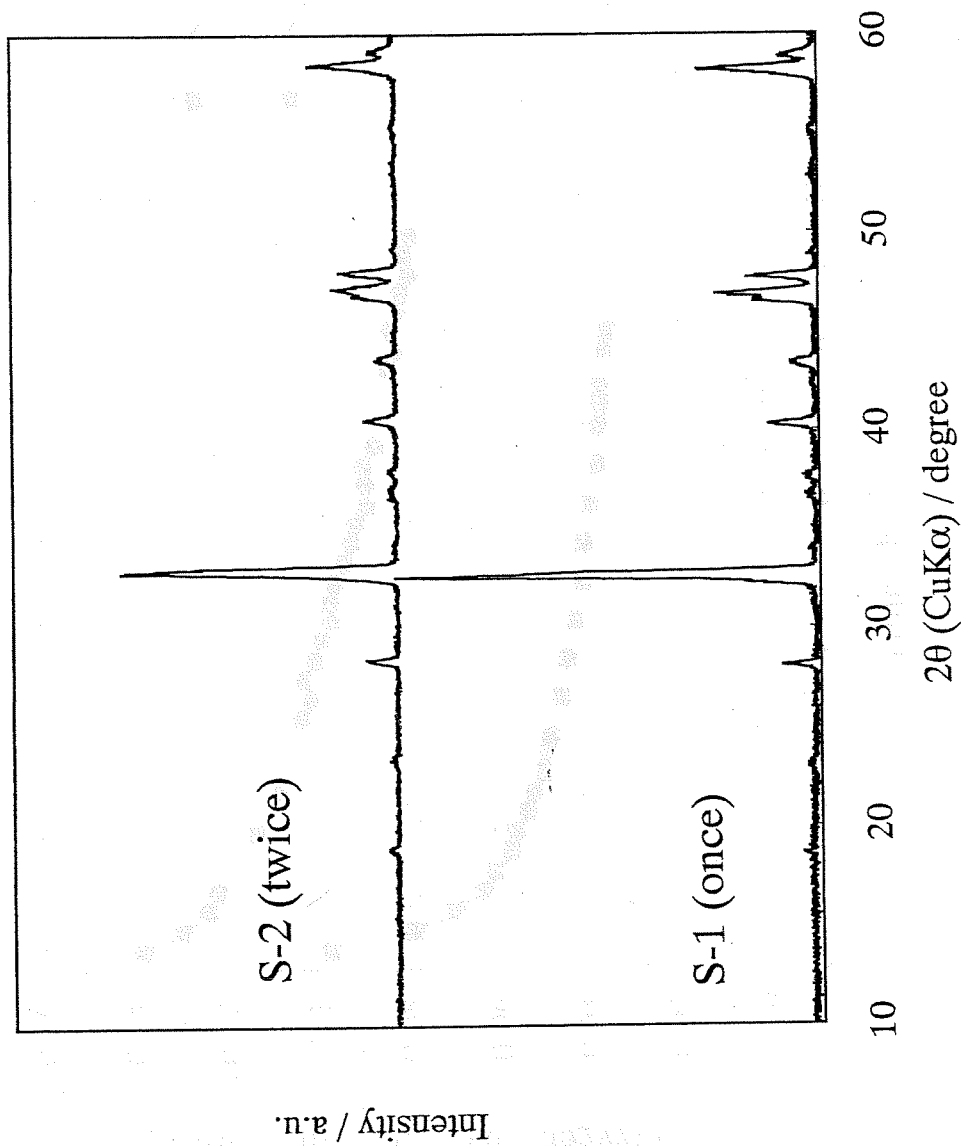


Fig. 5-1 XRD patterns for the symmetric membranes S-1 (calcined and grinded once) and S-2 (calcined and grinded twice).

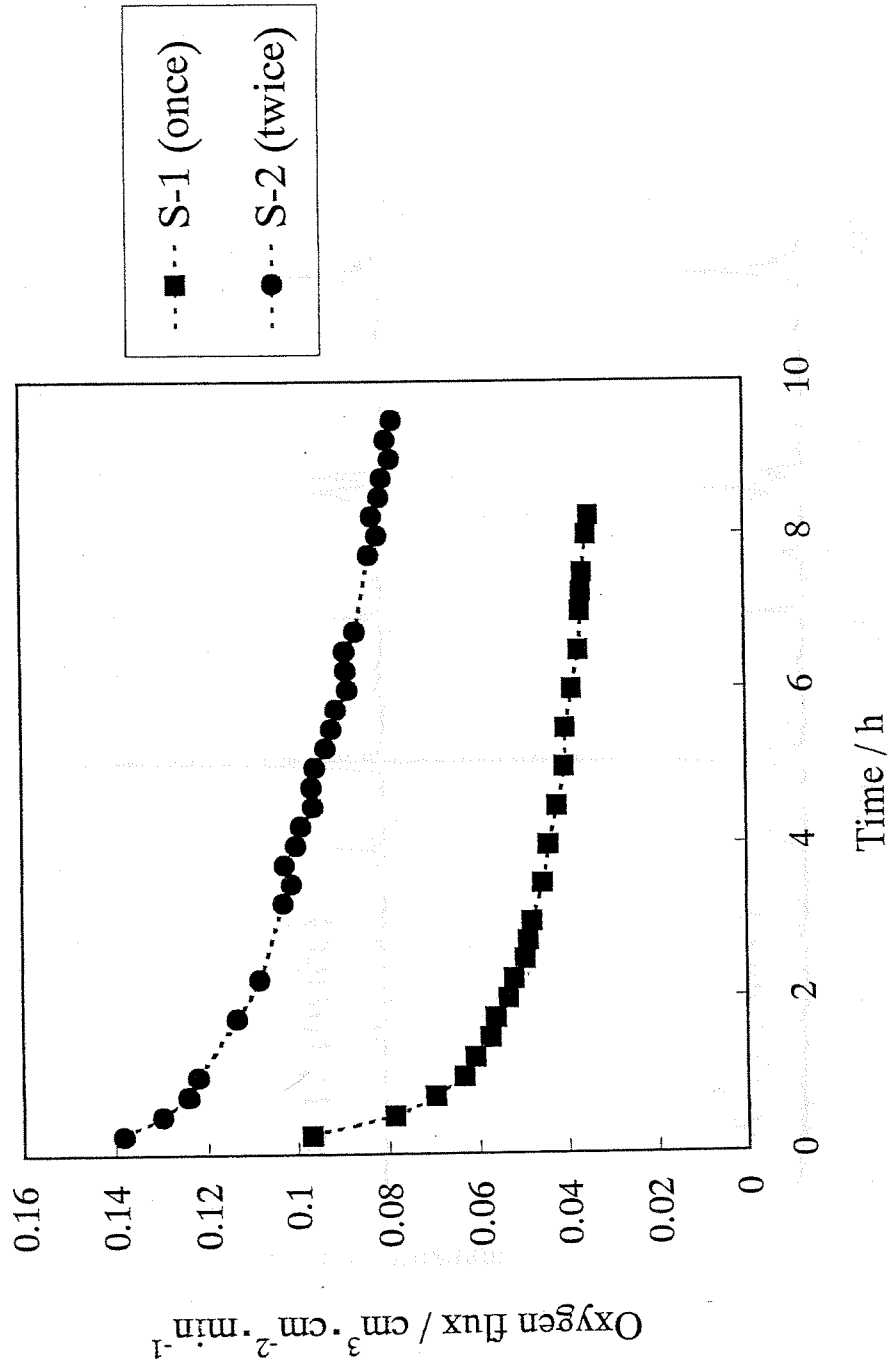


Fig. 5-2 Time dependency of oxygen permeation fluxes at 900 °C through symmetric membranes S-1 (calcined and grinded once) and S-2 (calcined and grinded twice) .

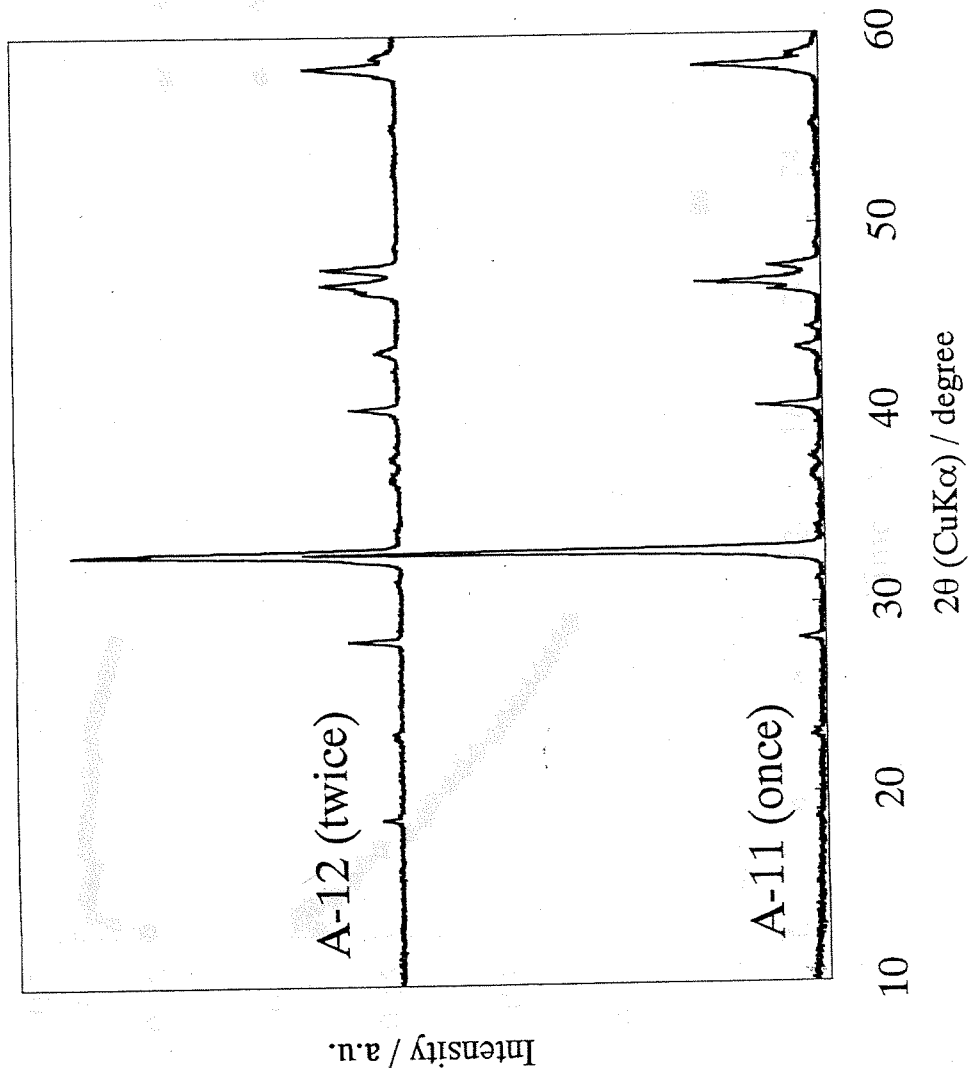


Fig. 5-3 XRD patterns for the asymmetric membranes A-11 (calcined and grinded once) and A-12 (calcined and grinded twice).

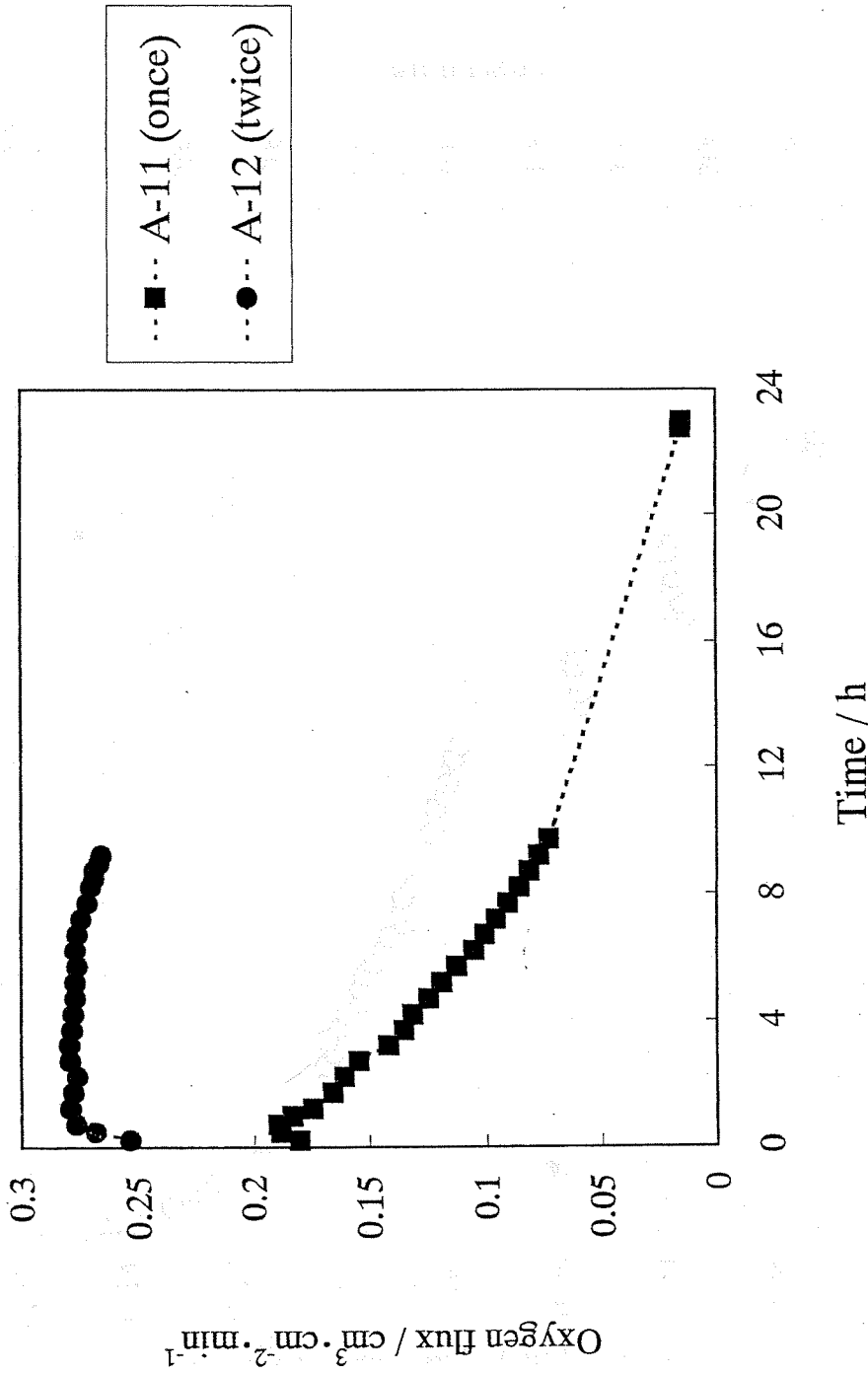


Fig. 5-4 Time dependency of oxygen permeation fluxes at 900 °C through asymmetric membranes A-11 (calcined and grinded once) and A-12 (calcined and grinded twice).

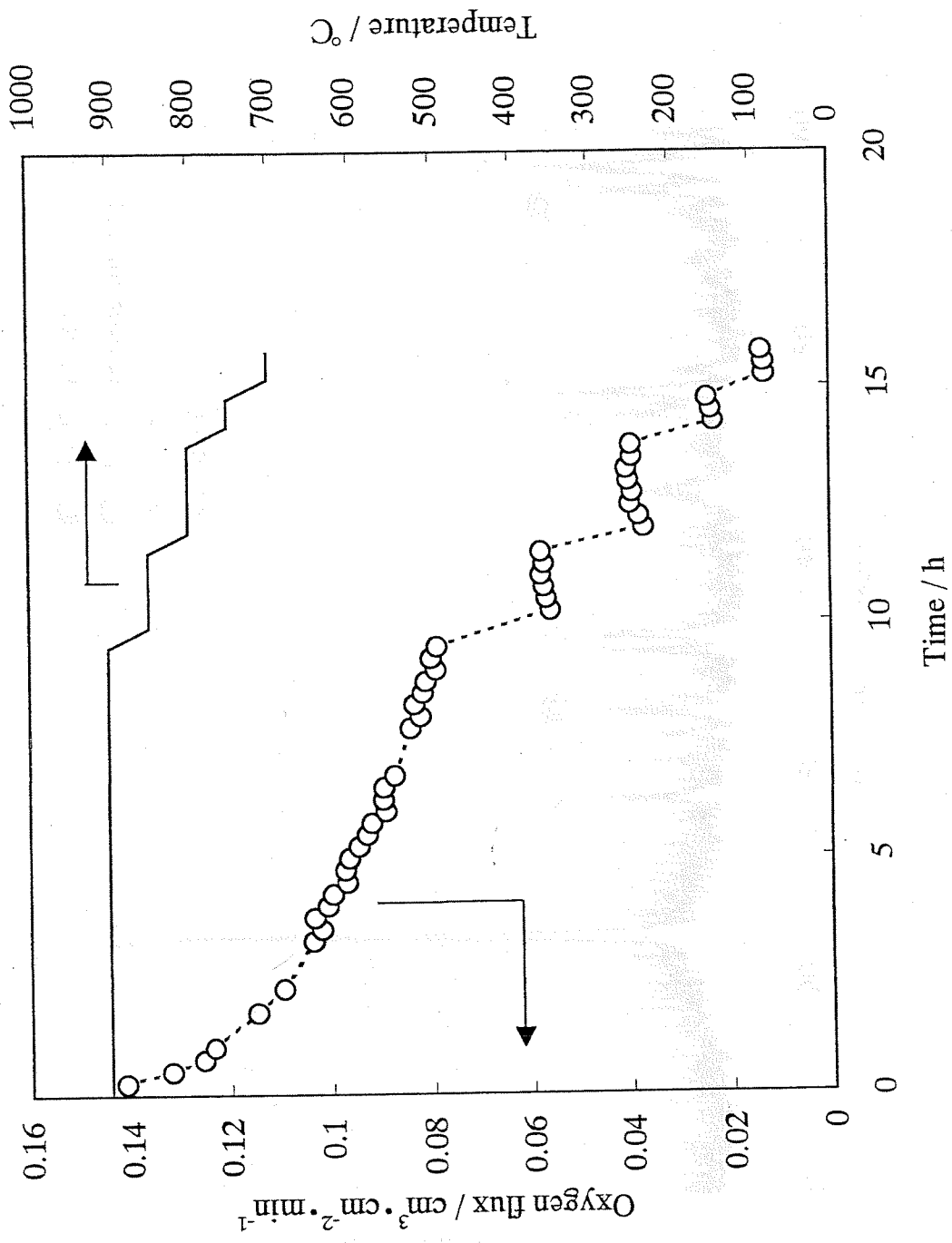
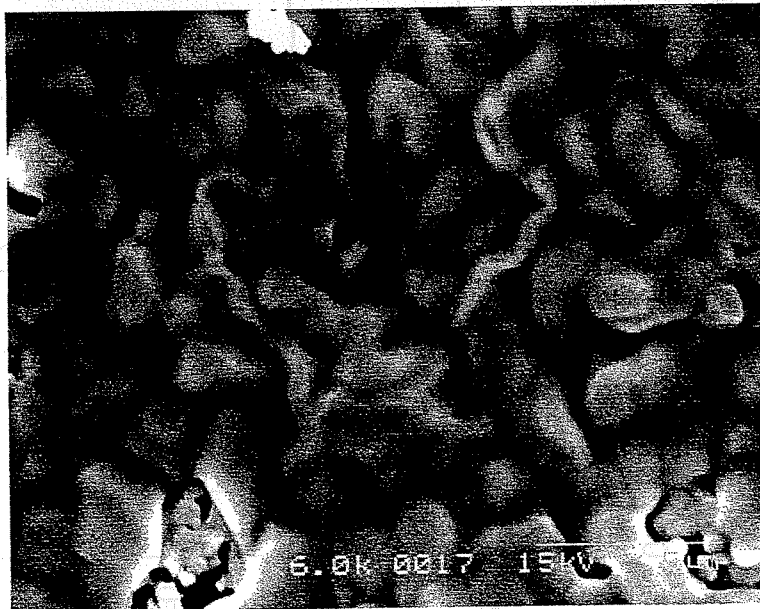


Fig. 5-5 Oxygen permeation flux through symmetric membrane S-2 (0.5 g).



Cross sectional view

10 μm



Top view

10 μm

Fig. 5-7 SEM image for the cross sectional view and top view of the symmetric membrane S-2 (0.5 g) after oxygen permeation measurement.

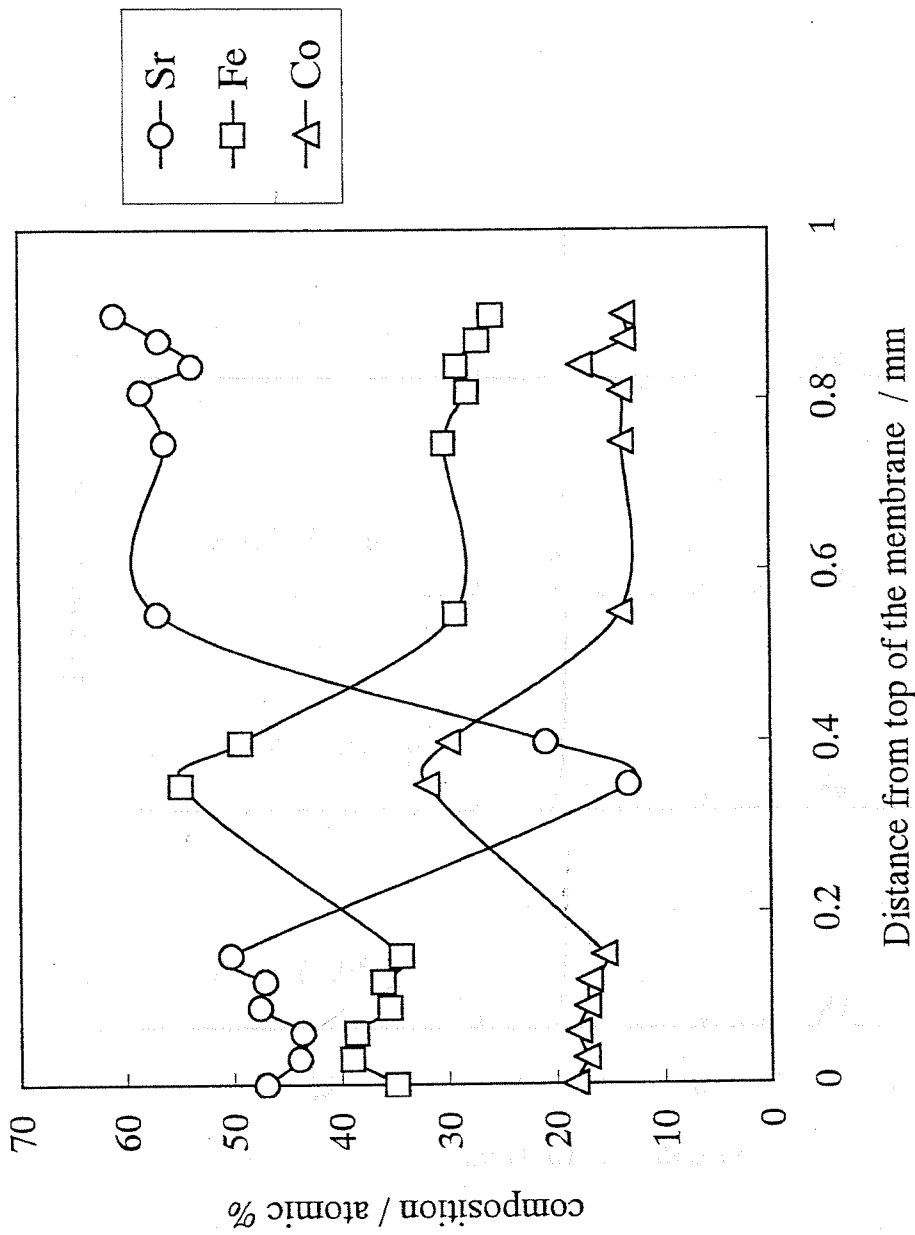


Fig. 5-8 Elemental compositions for the cross section of symmetric membrane S-2 (0.5 g) after oxygen permeation measurement.

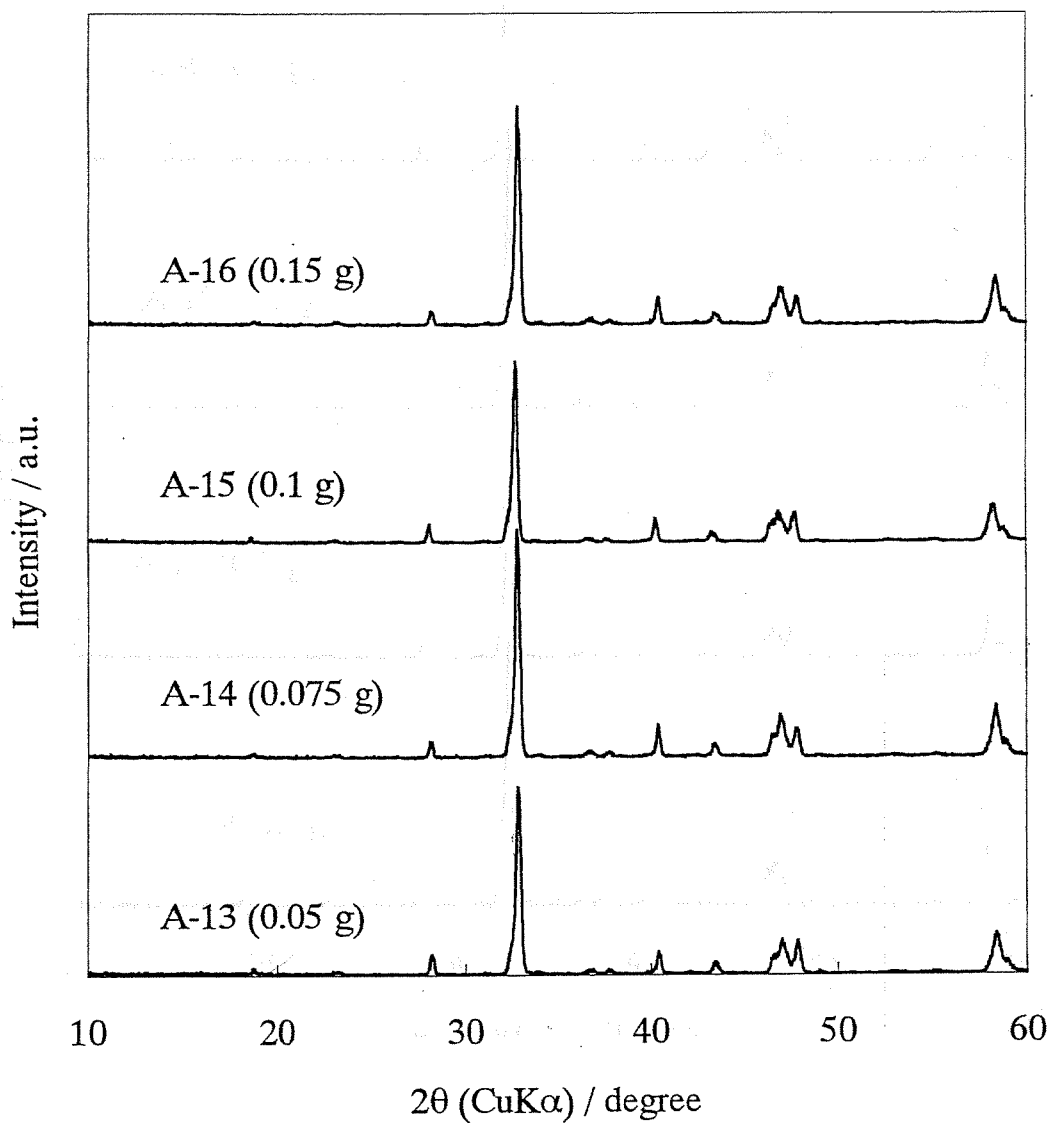


Fig. 5-9 XRD patterns for the asymmetric membranes A-13 (dense layer 0.05 g), A-14 (0.075 g), A-15 (0.1 g), and A-16 (0.15 g).

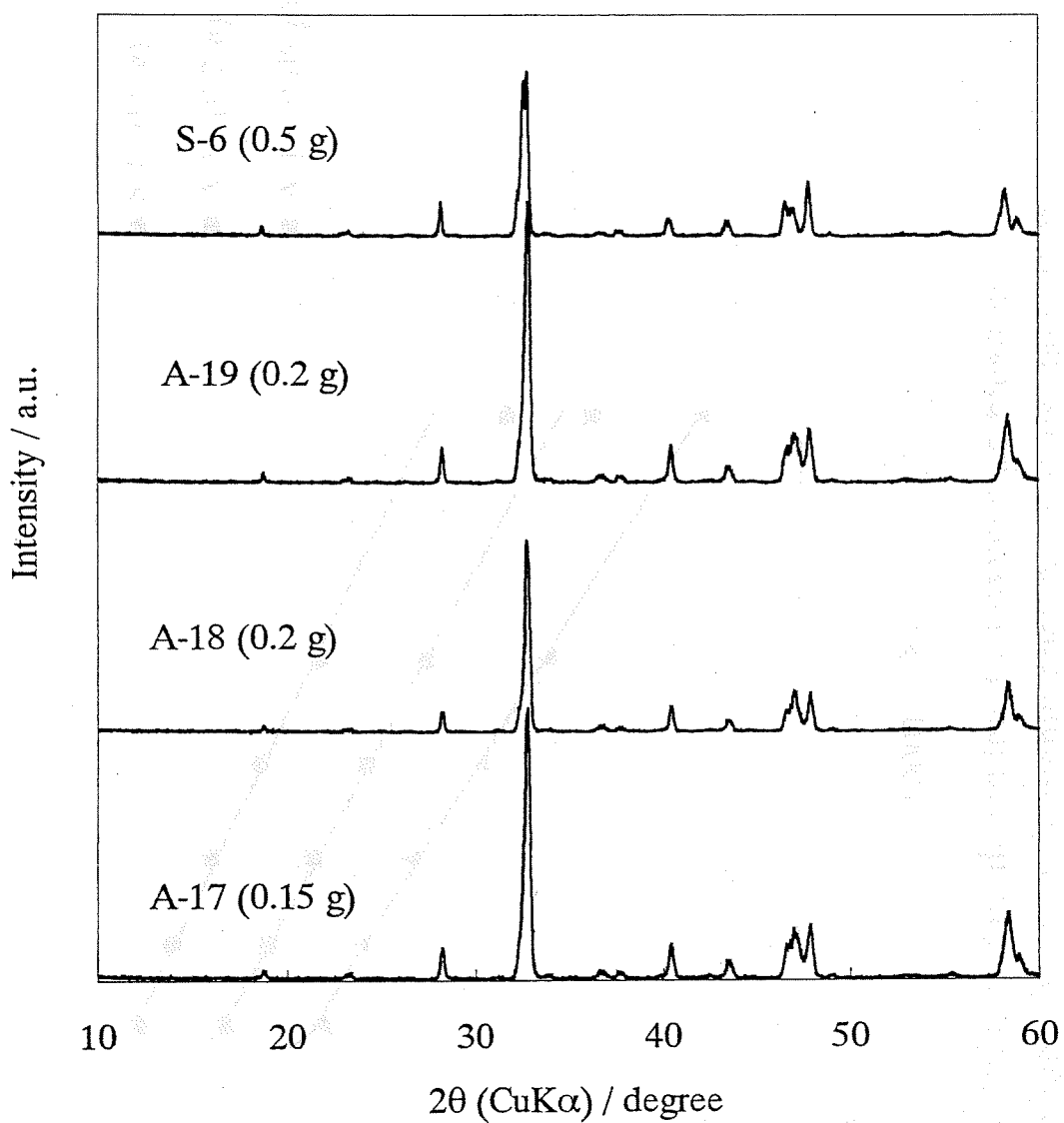


Fig. 5-10 XRD patterns for the asymmetric membranes A-17 (dense layer 0.15 g), A-18 (0.2 g), A-19 (0.2 g) and symmetric membrane S-6 (0.5 g).

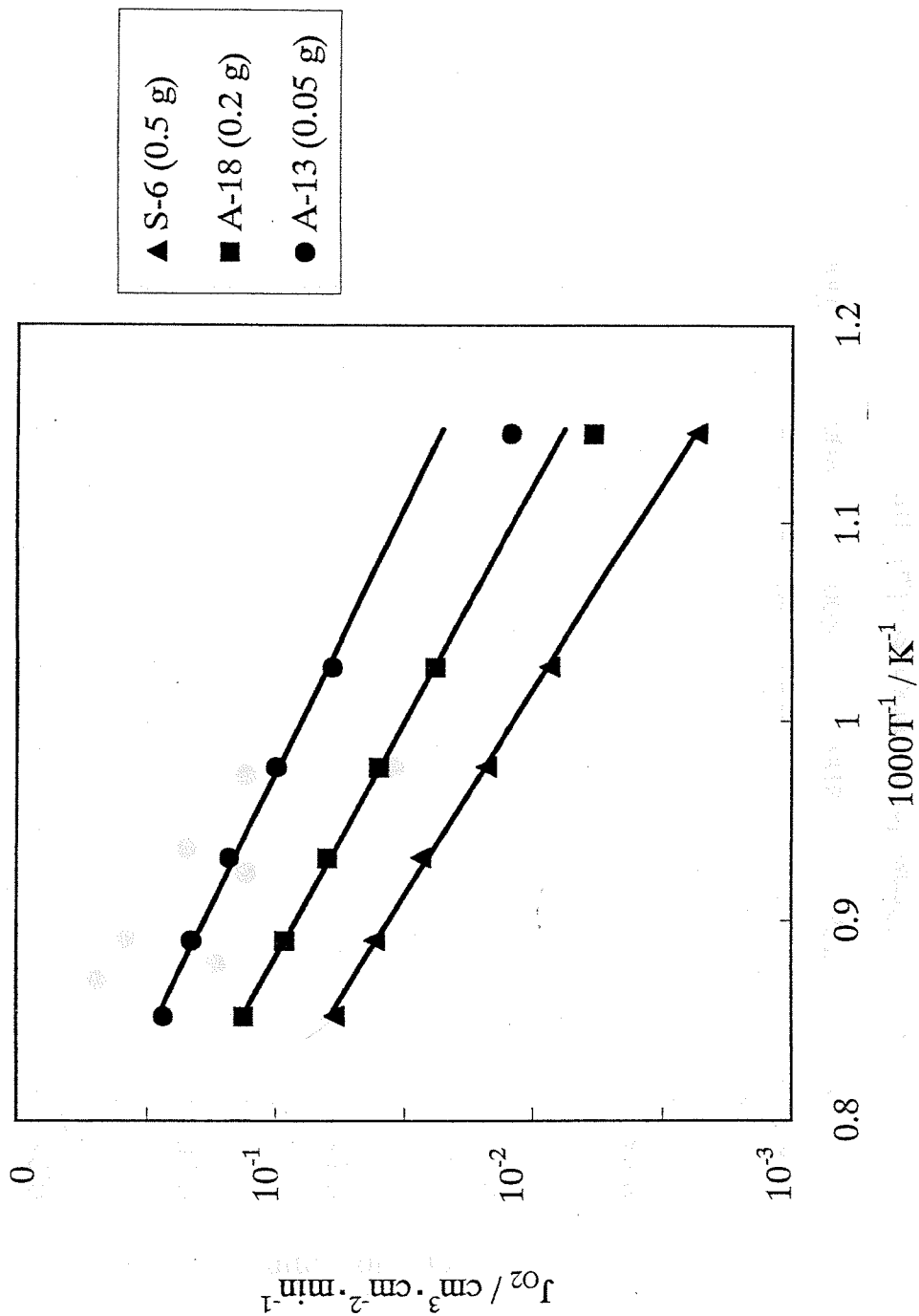


Fig. 5-11 Temperature dependency of oxygen permeation fluxes through asymmetric membranes A-13 (dense layer 0.05 g), A-18 (0.2 g), and symmetric membrane S-6 (0.5 g).

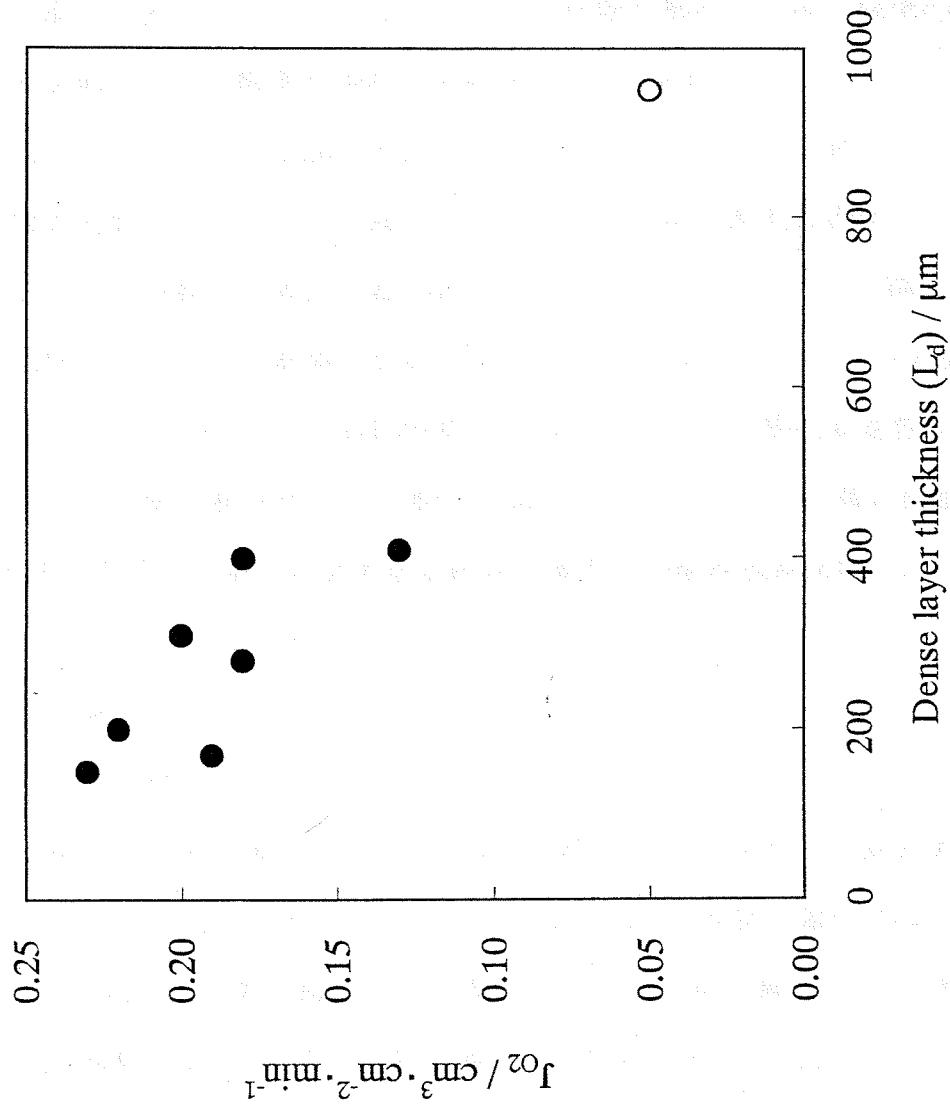


Fig. 5-12 Oxygen permeation fluxes at 900 °C (J_{O_2}) through symmetric membrane (○) and asymmetric membranes (●) with different dense layer thickness (L_d).

第4章 α -アルミナ支持体を用いた支持膜の合成

4-1. 緒言

3-5 で示したように、酸素透過膜は支持膜にすることにより酸素透過能および機械的強度を高めることができると考えられる。しかし、支持体の表面上に緻密層を形成することは困難であり、また、支持体と緻密層の熱膨張率の違いなどから、緻密層が剥離する場合がある。そこで、本研究では支持体細孔内に緻密層を形成することによりこのような問題を解決し、高い機械的強度および酸素透過能を示す酸素透過膜を開発することを目的とする。

$\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ (SFC-2)膜を作成することを目的とした。粉体での TG 測定により酸素易動性が高いことが確認されたこと¹⁾、高い酸素透過能をもち、実際にメタンの部分酸化の膜反応器の研究で用いられていること²⁾、構成金属が3つと比較的少ないため制御が容易であると考えられることからこの物質を選択した。また、支持体には比較的安価で手に入りやすく、熱的安定性が高い α -アルミナの多孔質平板を用いた。製膜は混練法により行った。膜の評価は XRD、SEM、EDX、室温での窒素透過試験、高温での酸素透過試験により行った。

4-2. 実験方法

4-2-1. 支持体

支持体には多孔質 α -アルミナ平板(日本ガイシ)を用いた。最密層の平均細孔径が0.1、1、10 μm のものを用いた。0.1 μm のものは第1層(平均細孔径0.1 μm)の厚さ約20 μm 、第2層(1 μm)の厚さ約200 μm 、第3層(10 μm)の厚さ約3 mmの非対称膜、1 μm のものは第1層(1 μm)の厚さ約200 μm 、第2層(10 μm)の厚さ約3 mmの非対称膜、10 μm のものは厚さ約3 mmの対称膜を用いた。これらの膜のSEM像を Fig. 4-1 に示す。これらの膜をおよそ11×11 mmに切断したものを実験に用いた。

4-2-2. 製膜方法(混練法)

金属元素が $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ (SFC-2) の組成となるように、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$: 20 mmol(4.2326 g), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 20 mmol(8.0800 g), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 10 mmol(2.9103 g) (硝酸塩はいずれも関東化学製) を秤量し、磁器乳鉢中で少量の脱イオン水(1 ml)と混合し、懸濁液を作成した。これに支持体を 10 秒程度浸漬し、オーブンにて 110°C で乾燥、マッフル炉にて 1000°C で 6 時間焼成を行った(Fig. 4-2)。焼成後は膜表面に酸化物が担持されていたため、紙やすりで削り取った。以上の操作を 1 回行うことをこれ以降「1 回製膜した」と表記し、膜が緻密になるまで製膜を繰り返した。

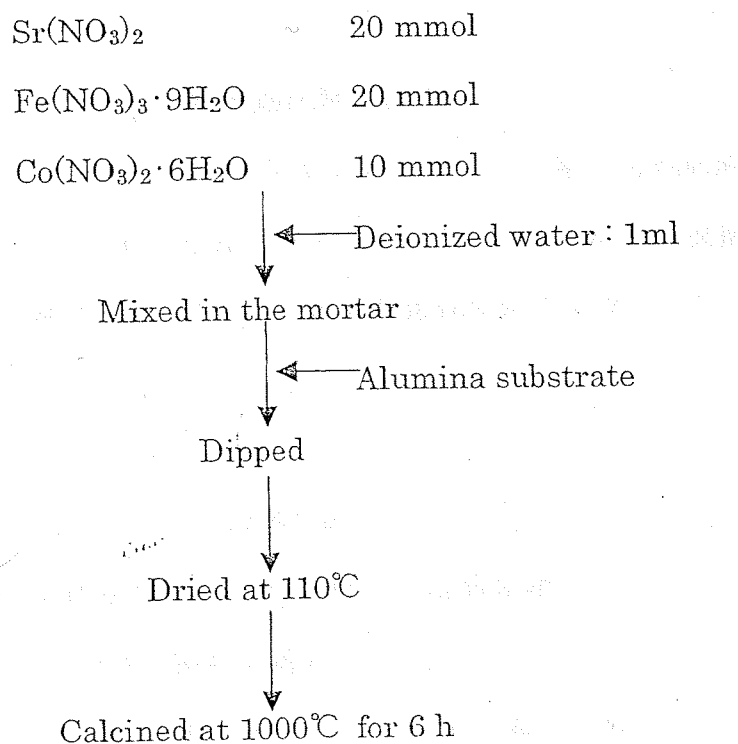


Fig. 4-2 Membrane preparation by kneading method.

4-2-3. 評価方法

酸化物の同定はXRD測定により行い、膜表面および断面の状態をSEMにより観察し、組成分析をEDXを用いて行った。また、膜の緻密さは室温における窒素の透過試験により評価し、緻密になった膜について、酸素透過能を酸素透過試験により評価した。

4-2-3-1. XRD測定

XRD測定装置 RINT2000（リガク）を用いた。調製した膜の表面を 2θ ($\text{CuK}\alpha$)=10~60 degree の範囲でXRD測定を行い、ICCDカードにより同定した。

4-2-3-2. 窒素透過試験

膜の欠陥の有無を調べるために窒素透過試験装置 (Fig. 4-3) を用いて室温で窒素の透過試験を行った。0.5 kgf/cm² で窒素を流しながら、窒素透過試験装置中で120℃、1時間乾燥させた後、室温に戻し1.0 kgf/cm² にて窒素の流量をソープフィルムメーターで測定した。Eq. 4-1により透過係数Pを算出した。

$$P = \frac{J_v}{\Delta P} = \frac{P' V_f}{RT} \cdot \frac{1}{A} \cdot \frac{1}{\Delta P} \quad (\text{Eq. 4-1})$$

ここで、 J_v は透過流束[mol/m²·s]、 ΔP は膜両側の圧力差[Pa]、 P' は大気圧[atm]、 V_f は透過流量[l/s]、 R は気体定数、 T は室温[K]、 A は膜面積[m²]である。

ΔP を2.0 kgf/cm²に上げたとき、窒素の透過がソープフィルムメーターの測定限界 ($P = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 程度) 以下になった膜を緻密な膜とした。

4-2-3-3. SEMによる観察

装置にはS-2150（日立）を用いた。断面をだすために膜をニッパーを用いて割り、Auスパッタによりコーティングした。表面および断面の表面近くを中

心に SEM により観察した。

4-2-3-4. EDX による組成分析

装置には S-2150 (エダックスジャパン) を用いた。支持体中に複合酸化物の構成金属元素がどのように分布しているかを知るために、SEM 観察の場合と同じように膜の表面および断面について EDX 装置により組成分析を行った。倍率は表面付近は細かく取るために 6000 倍、支持体の最も細孔径の大きな層では測定箇所による誤差を小さくするために 1000 倍で面分析を行った。

4-2-3-5. 高温における酸素透過試験

緻密な膜について、酸素透過試験装置 (Fig. 4-4) を用い、酸素の透過流束を測定した。透過側外管には $\phi 9.3-7.3$ mm の石英ガラス管を用い、 $\phi 10-8$ mm、厚さ 1~2 mm のパイレックスガラスリングまたは厚さ 1 mm 程度の二級硬質ガラスリングを用いてシールした。石英ガラス管、シールガラス、膜を微量のエポキシ樹脂で固定し、装置にセットした。重りには約 23 g のステンレスパイプを加工したものをを用いた。測定時の透過側にはスイープガスとして He 流した。He は次の 2 通りの方法により流した。

(1) 最初 50 ml/min で流しながら 900°C まで昇温した。ガラスが溶けてシールされ、空気が置換されたことを確認した後、10 ml/min まで下げた。10 ml/min ではシールされた後ラインが置換されるのに時間がかかるため、この方法をとった。

(2) He を流さない状態で 900°C まで昇温し、900°C になった時点で He を 10 ml/min で流した。酸素イオンの拡散が遅い温度で低酸素分圧にさらすことはクラックなどの原因になるという報告があったため、この方法をとった。

3~5°C/min で 900°C までで昇温し、シールされた後上限 900 °C で温度を変

化させて酸素および窒素の流束を測定した。空気側には空気を約 100 ml/min で流した。検出には TCD(GC-8A、島津製作所)を用い、充填剤としてモレキュラーシーブ 5A を用いた。六方バルブを用いたサンプリング体積は 7.548 ml であった。

4-2-3-6. SFC-2 と α -アルミナの反応性の調査

SFC-2 と支持体である α -アルミナの反応性を調べるため、 α -アルミナ粉末と蒸発乾固法により作成した SFC-2 の粉末を重量比 7:3 で混合、めう乳鉢で粉砕し、高温 XRD 測定を行った。空気中にて、酸素透過試験の最高温度である 900 °C に保ち、XRD 回折線の経時変化を測定した。

4-3. 実験結果

4-3-1. 異なる細孔径の支持体を用いた製膜

それぞれの細孔径をもつ支持体を用い、混練法で 1 回合成した膜の XRD 測定を行った(Figs. 4-5, 4-6, 4-7)。また、比較として Fig. 4-8 に蒸発乾固法により作成した SFC-2 の XRD 回折線を示す。いずれの細孔径の支持体を用いた場合も α -アルミナおよび SFC-2 の回折線と一致する回折線が現れた。ただし、SFC-2 の回折線が SrFeO_{3-x} などの回折線と近いこと、他の酸化物の回折線と重なっていることや、膜表面の粉末を完全には除去できていないことから SFC-2 膜を合成できたとは断定できないが、SFC-2 と近い回折線を便宜上 SFC-2 と表記した。細孔径 0.1 μm 支持体を用いた場合は構成金属の Sr とアルミナが反応した SrAl_2O_4 および $\text{Sr}_3\text{Al}_3\text{O}_6$ の回折線が現れ、また、細孔径 1 μm および 10 μm の支持体を用いた場合は SrAl_2O_4 の回折線が現れた。細孔径 0.1 μm および 1 μm の支持体を用いた場合と比較すると、10 μm の支持体を用いたものは SFC-2 回折線の強度が大きく、 SrAl_2O_4 の回折線が小さい。このこと

から、細孔径 10 μm の支持体を用いたものは構成金属と支持体の反応があまり起きていないことがわかる。これは細孔径が大きいと、他の 2 つの支持体を用いた場合と比較して SFC-2 の成分と支持体の接触面積が小さいため、反応が非常に遅く進むためと考えられる。

3 種類の支持体を用い、製膜を繰り返すことにより、窒素透過試験における窒素の透過係数が測定限界である $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 程度以下の緻密な膜の合成を試みた。細孔径 0.1 μm の支持体を用いた場合は 1 回製膜することにより緻密な膜を得た。細孔径 1 μm の支持体を用いた場合の窒素透過試験の結果を Fig. 4-9 に示す。ここで、合成回数 0 回は合成前の支持体について測定したものである。製膜するごとに窒素の透過流束は減少しており、3~5 回製膜を繰り返すことにより窒素の透過しない緻密な膜を得た。しかし、細孔径 10 μm の支持体を用いた場合、8 回まで製膜を繰り返したが、窒素の透過係数 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ オーダー以下には下がらず、緻密な膜を合成することはできなかった (Fig. 4-10)。そのため、細孔径 10 μm の支持体についてはこれ以上の検討は行わなかった。

4-3-2. 混練法により緻密になった膜の評価

細孔径 1 μm および 10 μm の支持体を用い、緻密になった膜の表面および断面の表面付近の SEM 像を Figs. 4-11, 4-12 に示す。いずれも表面は滑らかであったが、一部表面に緻密層が確認できない部分もあった。この部分は特に細孔径 1 μm の支持体を用いたほうが多く、また、より粗かった。ただし、これは緻密層の上に乗っている粉体が紙やすりで削り取られなかったという可能性もある。断面をみると細孔径 0.1 μm の支持体を用いた場合、細孔径 0.1 μm の第 1 層は、わずかに細孔がみられるがほぼ全て埋まっていた。細孔径 1 μm の支持体を用いた場合、数 μm の細孔が多くみられ、緻密な部分の膜厚は 5 μm 以

下であった。これらの膜の断面を EDX により組成分析を行った結果を Figs. 4-13, 4-14 にそれぞれ示す。膜表面付近では、Fe、Co がおよそ 5 atomic% しか存在しないのに対して Sr が 30 atomic% 近く存在し、SFC-2 の組成(Sr : Fe : Co = 1 : 1 : 0.5)に比べると Sr が非常に多く存在することがわかった。

4-3-3. 緻密になった膜の酸素透過能の評価

これらの膜について酸素透過試験を行った。He は 4-2-3-5. の(1)の方法で流した。細孔径 0.1 μm の支持体を用いた場合、酸素の透過は確認できなかった。細孔径 1 μm の支持体を用いた場合の酸素透過試験結果を Fig. 4-15 に示す。膜は緻密であることを確認していることから、窒素は装置の配管やシール部から混入したと考えられる。徐々にシールされ、窒素の混入量が減少し、やがてほぼ一定になっている。そこで、窒素の混入が少なくなった測定開始後 11 時間後以降の流束の温度依存性を Fig. 4-16 に示す。ここで各データはその温度における最後に測定したものをを用いている。高温で酸素が濃縮されていることから酸素が透過していることが確認された。窒素の流束から混入した空気中の酸素を計算し酸素の流束から除くと、酸素透過流束はおよそ 0.003 ml/cm² min であり、これは SFC-2 自立膜の 2~3 桁小さい酸素透過流束であった。

酸素透過試験前後の膜の XRD 回折線を Fig. 4-17 に示す。酸素透過試験後に検出される SiO₂ はシールに用いたガラスである。酸素透過試験前後の回折線を比較すると、SrAl₂O₄ の回折線が大きくなっている。このことから、酸素透過試験の条件下で支持体と構成金属の反応が進行したことがわかった。

4-3-4. SFC-2 と α -アルミナ支持体の反応性

Fig. 4-18 に 900 $^{\circ}\text{C}$ での XRD 回折線の経時変化を示す。SFC-2 の回折線が徐々に小さくなり SrAl₂O₄ の回折線が現れている。これより、酸素透過試験を

行う温度において構成金属、特に Sr と α -アルミナの反応が進行するため、 α -アルミナ細孔中に SFC-2 を合成することができても SFC-2 は減少することがわかる。 α -アルミナ支持体の空隙率は 30% であり、SFC-2 より α -アルミナのほうが多いため、最終的に SFC-2 が消失することも考えられる。

4-4. 結論

細孔径 0.1 μm 、1 μm 、10 μm の α -アルミナ支持体を用い、混練法により SFC-2 酸素透過膜を合成することを試みた。

・細孔径 0.1 μm の支持体を用いた場合 1 回、細孔径 1 μm の支持体を用いた場合 3~5 回製膜すると窒素の透過しない緻密な膜を合成することができた。しかし、細孔径 10 μm の支持体を用いた場合、緻密な膜を合成することはできなかった。

・合成後の膜の XRD 測定より、SFC-2 構成金属と α -アルミナが反応することがわかった。また、酸素透過試験を行う 900 $^{\circ}\text{C}$ において SFC-2 と α -アルミナの反応が進行することがわかった。

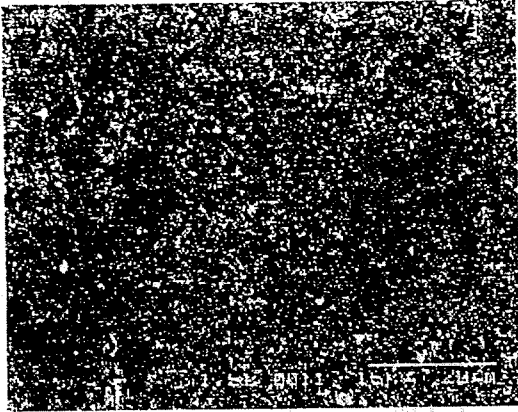
・EDX による組成分析より、SFC-2 の組成と比べ、表面付近には Sr が多く存在していた。

・細孔径 0.1 μm の支持体を用いた膜は酸素を透過しなかったが、細孔径 1 μm の支持体を用いた膜において、高温で酸素が濃縮されていることから酸素の透過を確認できた。

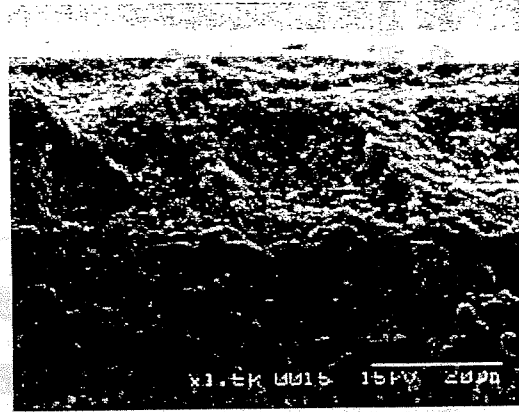
第4章参考文献

- 1) 池口真之, 1998年度卒業論文
- 2) U. Balachandran, J.T. Dusek, P.S. Maiya, B. Ma, R.L. Mieville, M.S. Kleefisch, C.A. Udovich, *Catal. Today*, 36, 265(1997)

0.1 μm

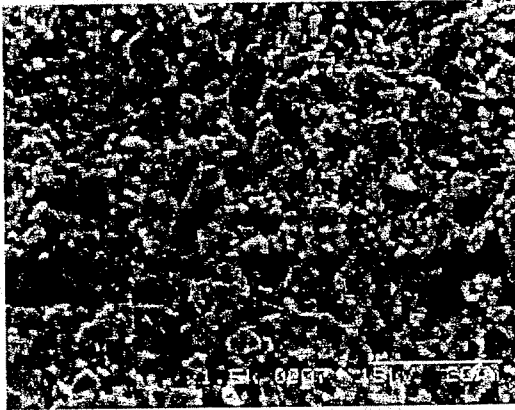


20 μm

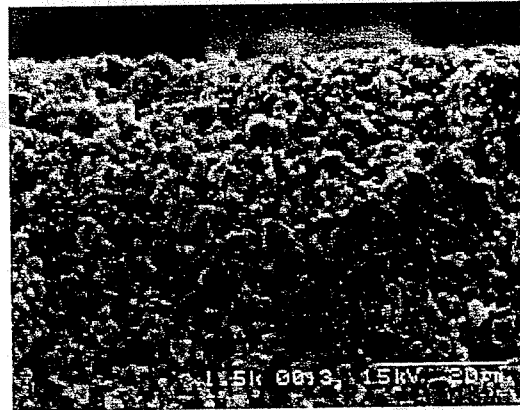


20 μm

1 μm

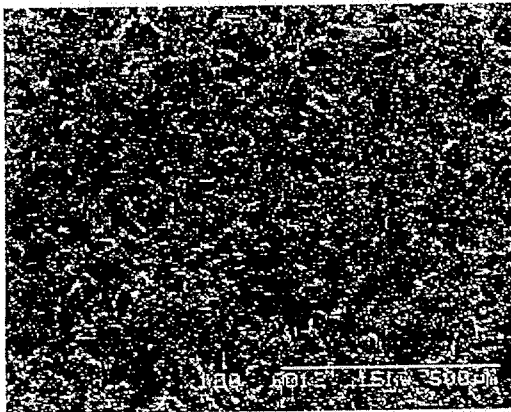


20 μm

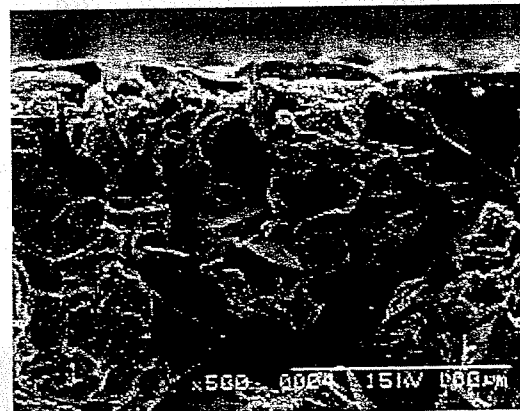


20 μm

10 μm



500 μm



100 μm

Top view

Cross sectional view

Fig. 4-1 SEM images for α -alumina substrate.

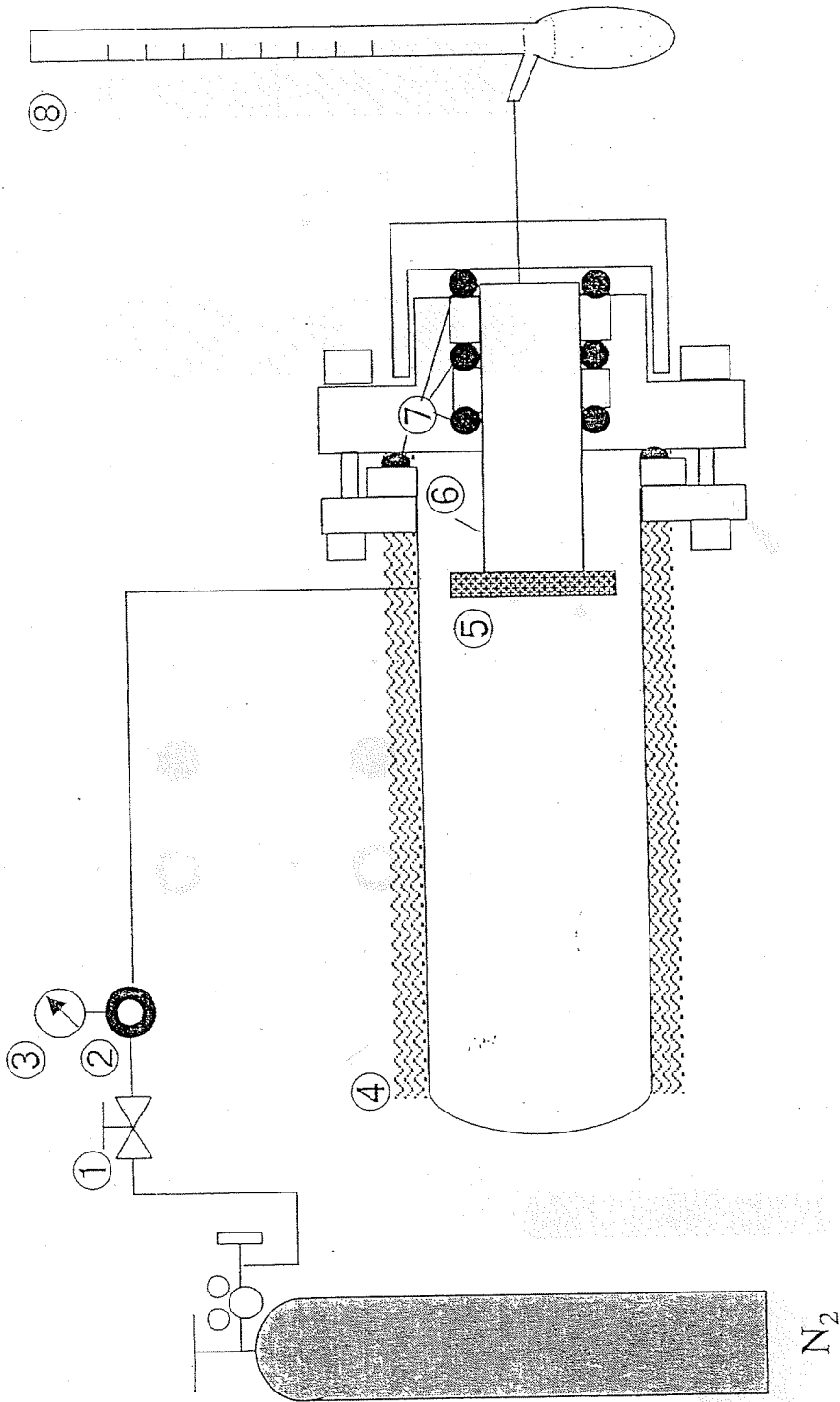


Fig. 4-3 Schematic diagram of nitrogen permeation experimental apparatus.
 ① Stop valve, ② Pressure gauge, ③ Pressure regulator, ④ Ribbon heater,
 ⑤ Membrane, ⑥ Glass tube, ⑦ O ring, ⑧ Soap film meter

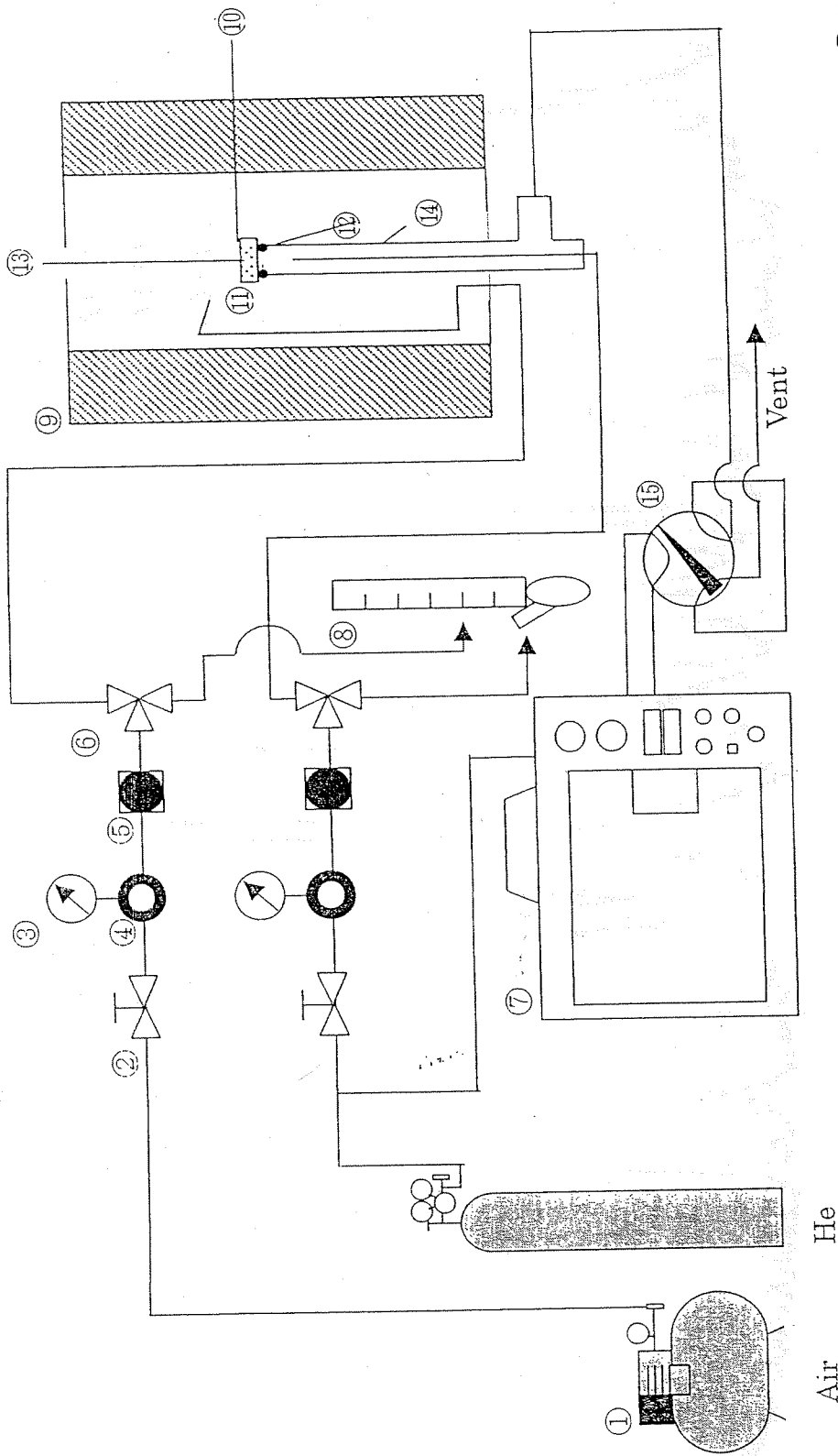


Fig. 4-4 Schematic diagram of oxygen permeation experimental apparatus. ① Compressor, ② Stop valve, ③ Pressure gauge, ④ Pressure regulator, ⑤ Mass flow controller, ⑥ 3way valve, ⑦ TCD, ⑧ Soap film meter, ⑨ Electric furnace, ⑩ Thermocouple, ⑪ Sample, ⑫ Glass seal, ⑬ Weight ⑭ Quartz tube, ⑮ 6way valve.

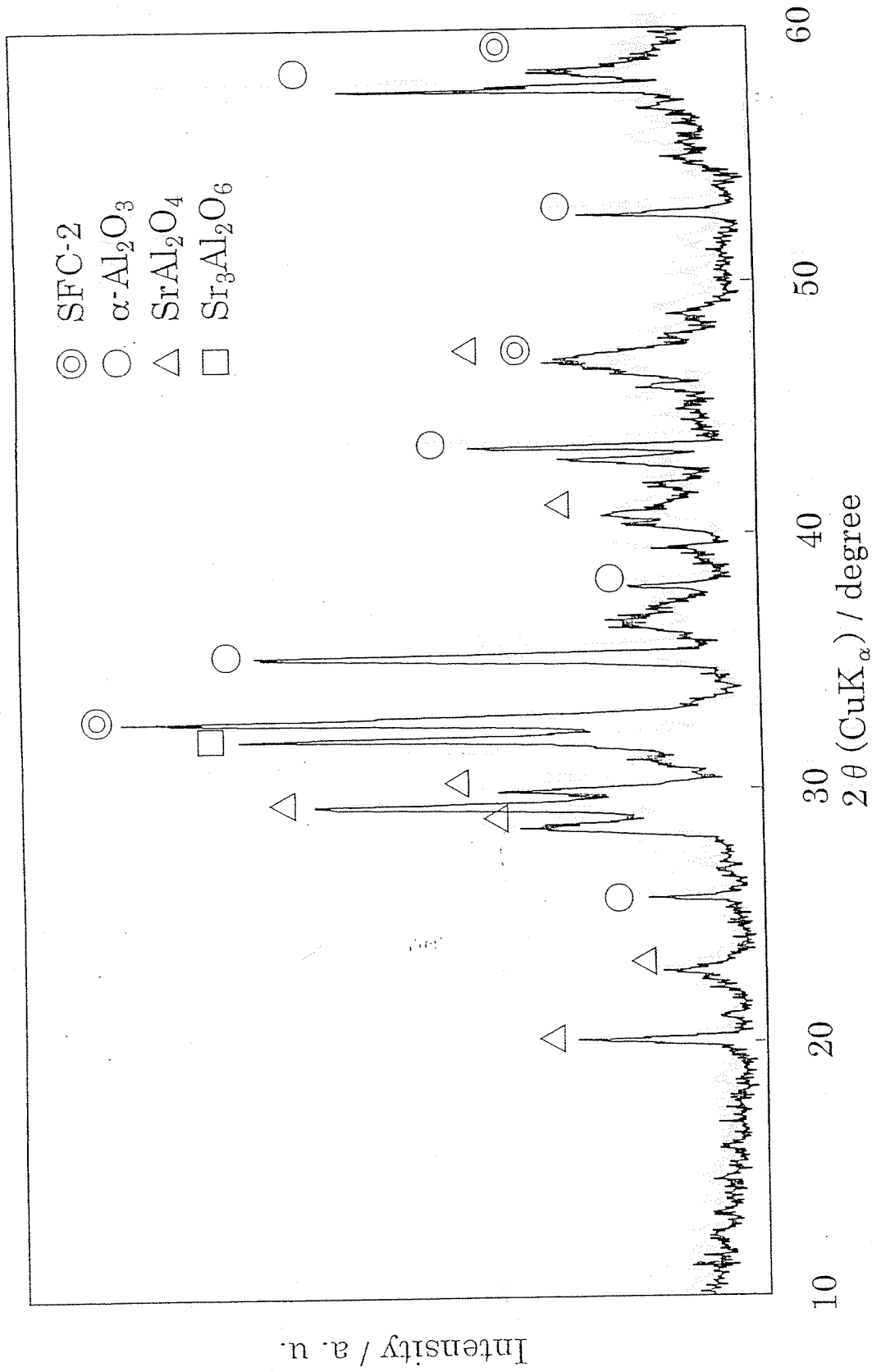


Fig. 4-5 XRD pattern for the composite membrane prepared by a kneading method once. Pore size of the α -alumina substrate: 0.1 μm .

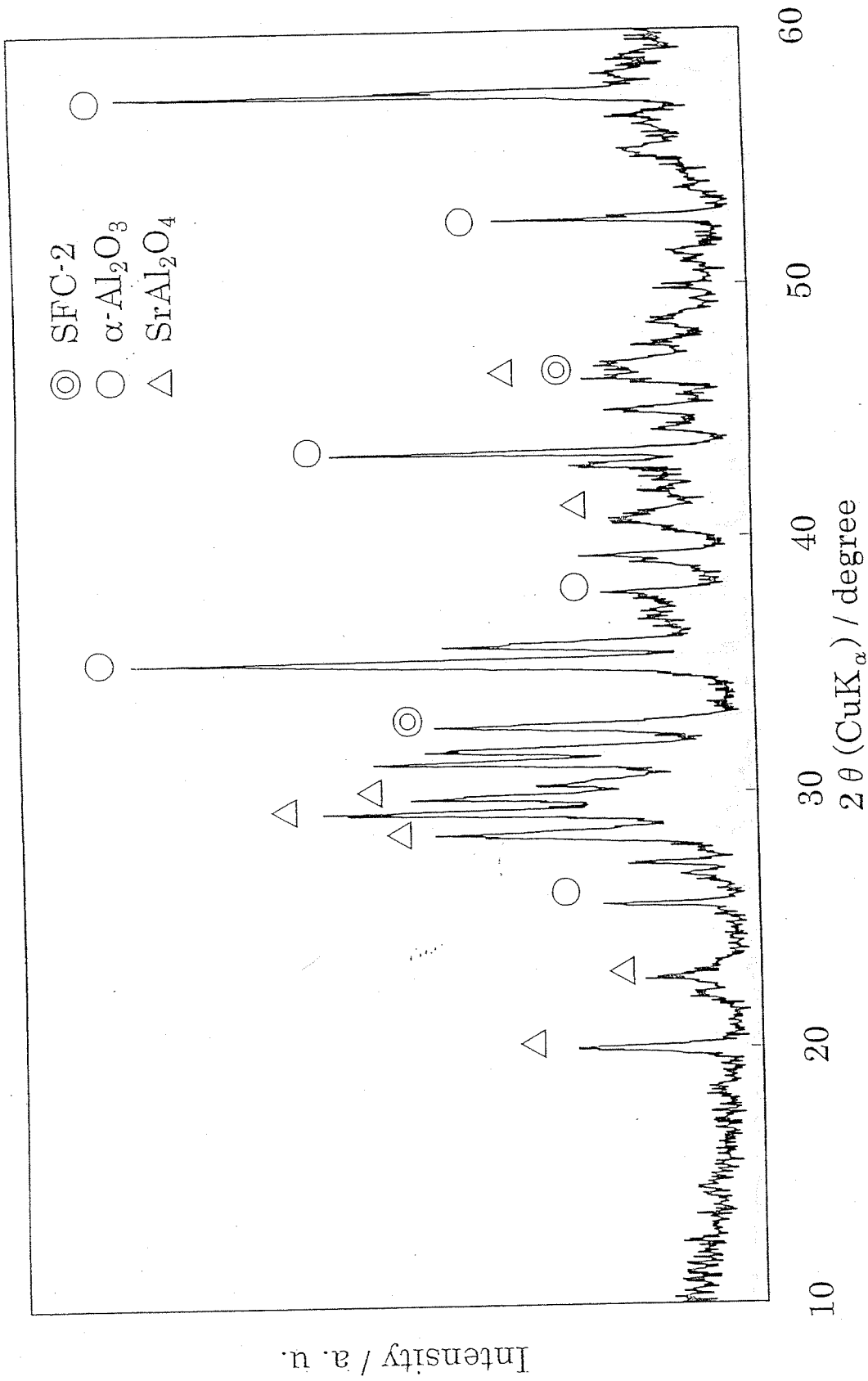


Fig. 4-6 XRD pattern for the composite membrane prepared by a kneading method once. Pore size of the α -alumina substrate: 1 μm .

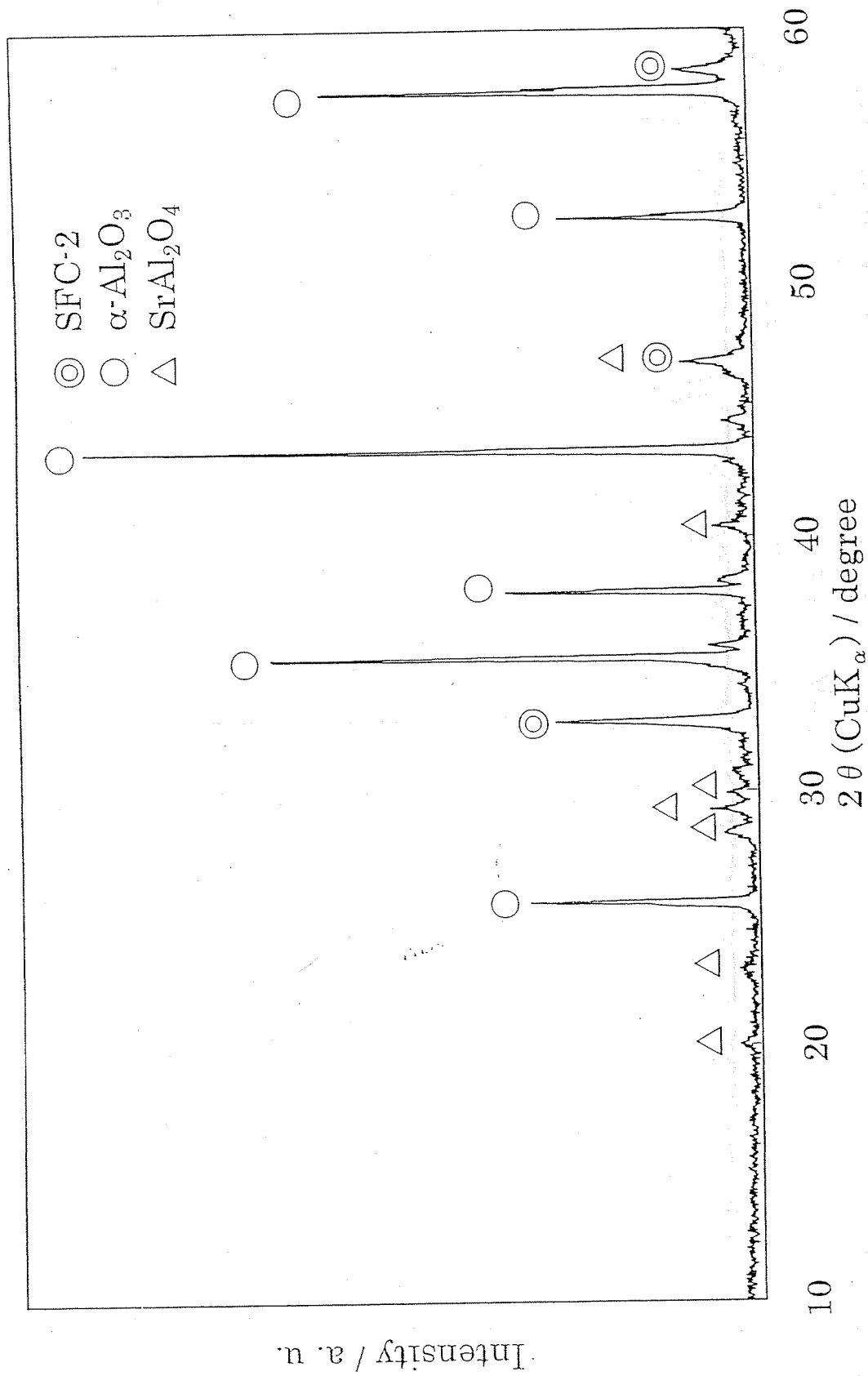


Fig. 4-7 XRD pattern for the composite membrane prepared by kneading method once. Pore size of the α -alumina substrate: 10 μm .

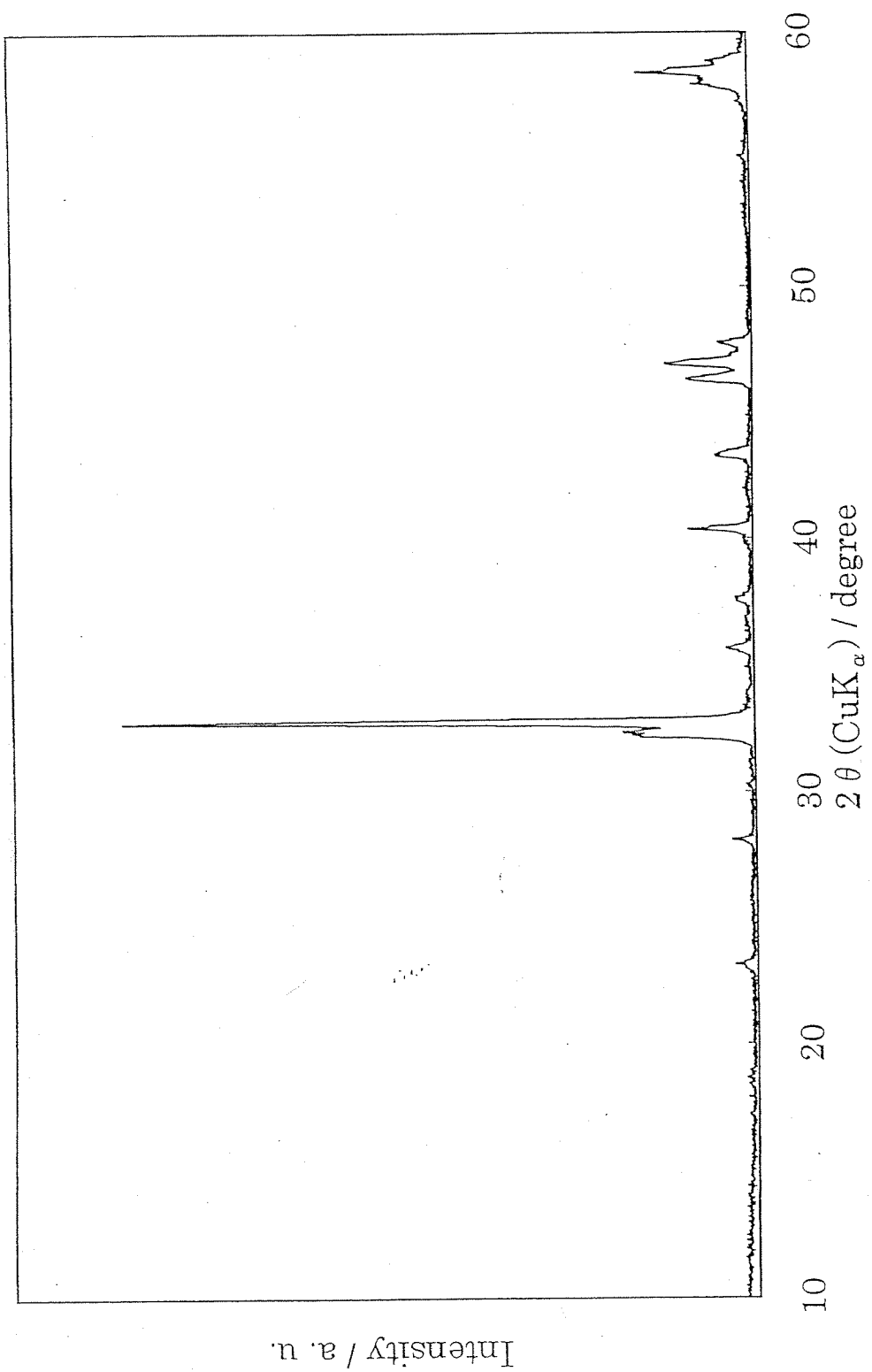


Fig. 4-8 XRD pattern for SFC-2 powder prepared by evaporation-to-dryness method.

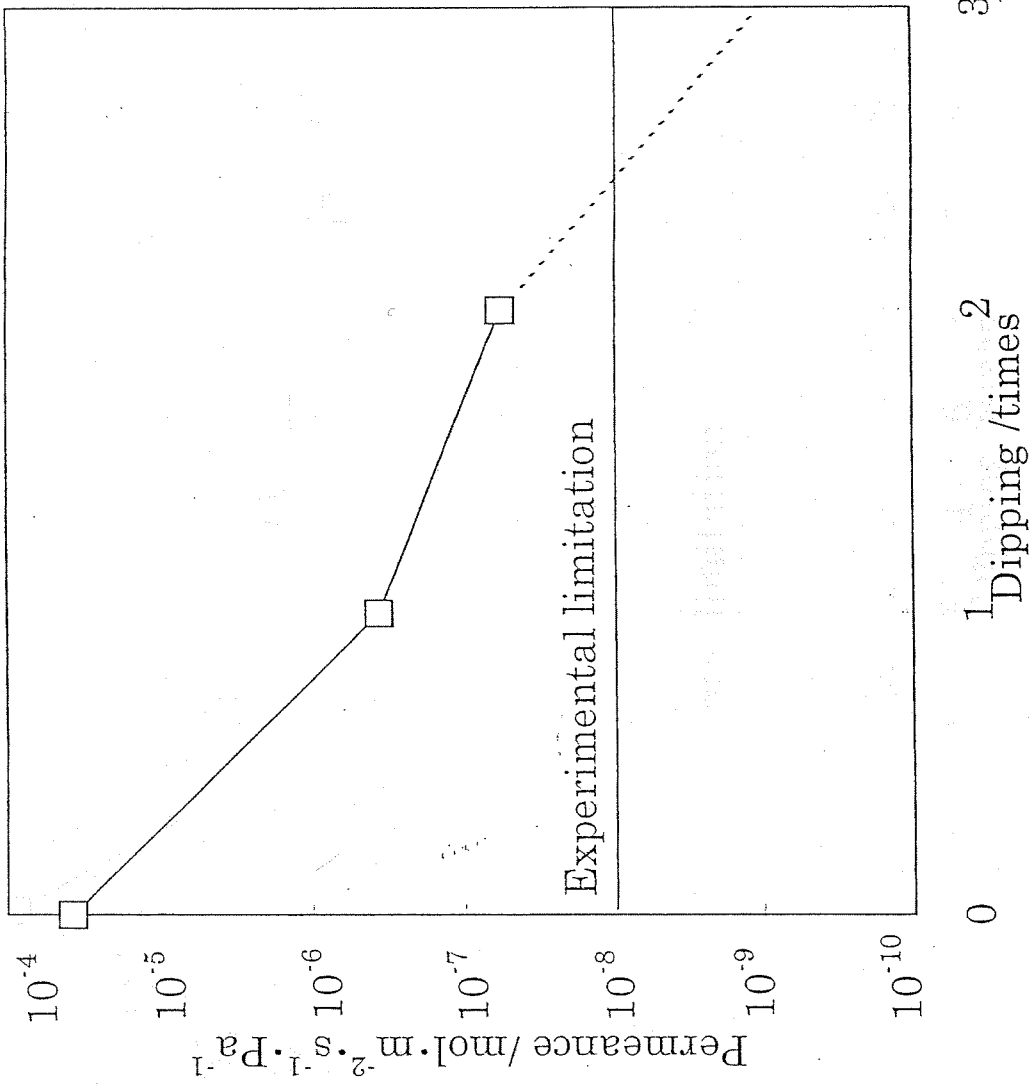
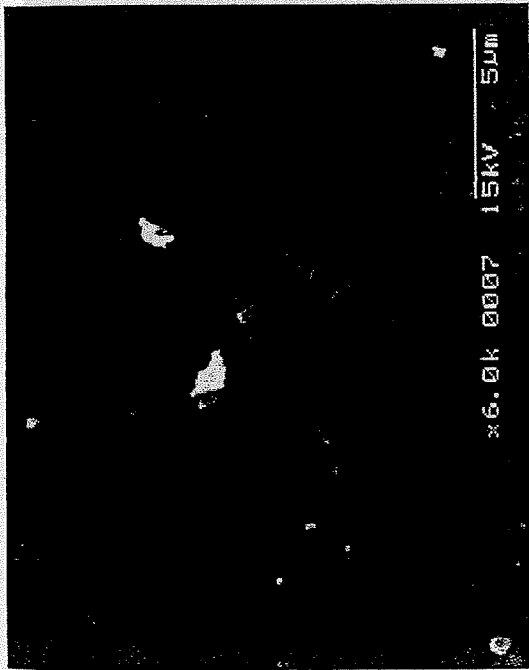


Fig. 4-9 N₂ permeance through the membranes prepared by a kneading method.
 Pore size of the α-alumina substrate; 1 μm.

Top view

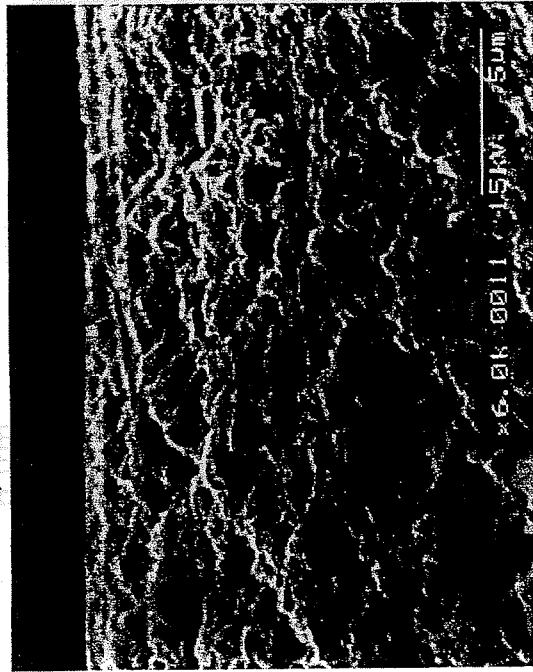


5 μ m



5 μ m

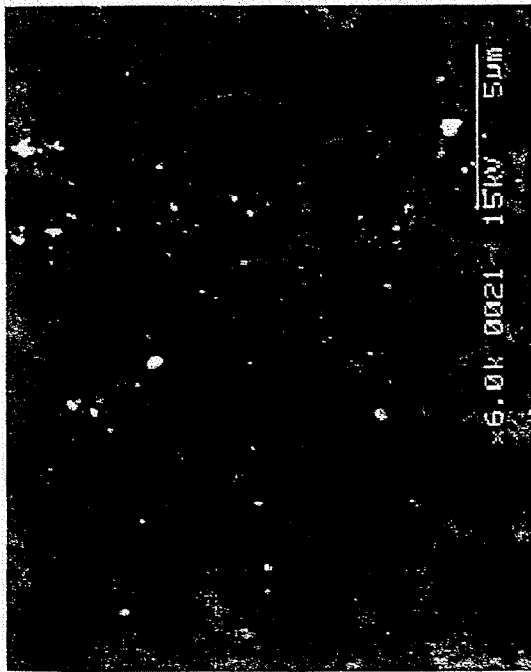
Cross sectional view



5 μ m

Fig. 4-11 SEM images for the dense membrane prepared by kneading method.
Pore size of the α -alumina substrate; 0.1 μ m. Preparation; Once.

Top view



Cross sectional view

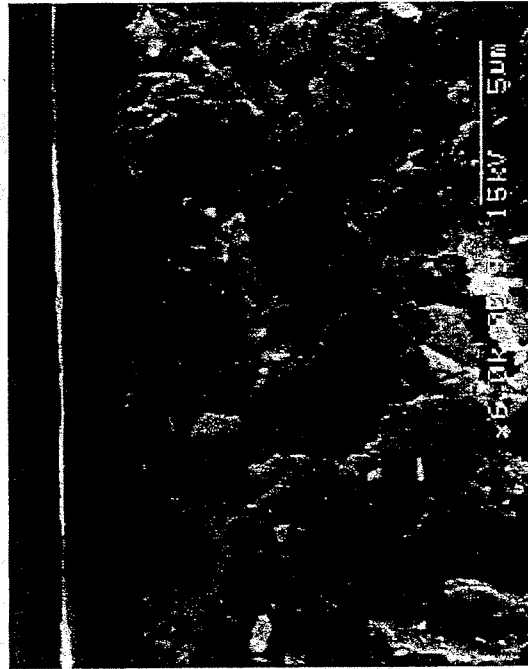
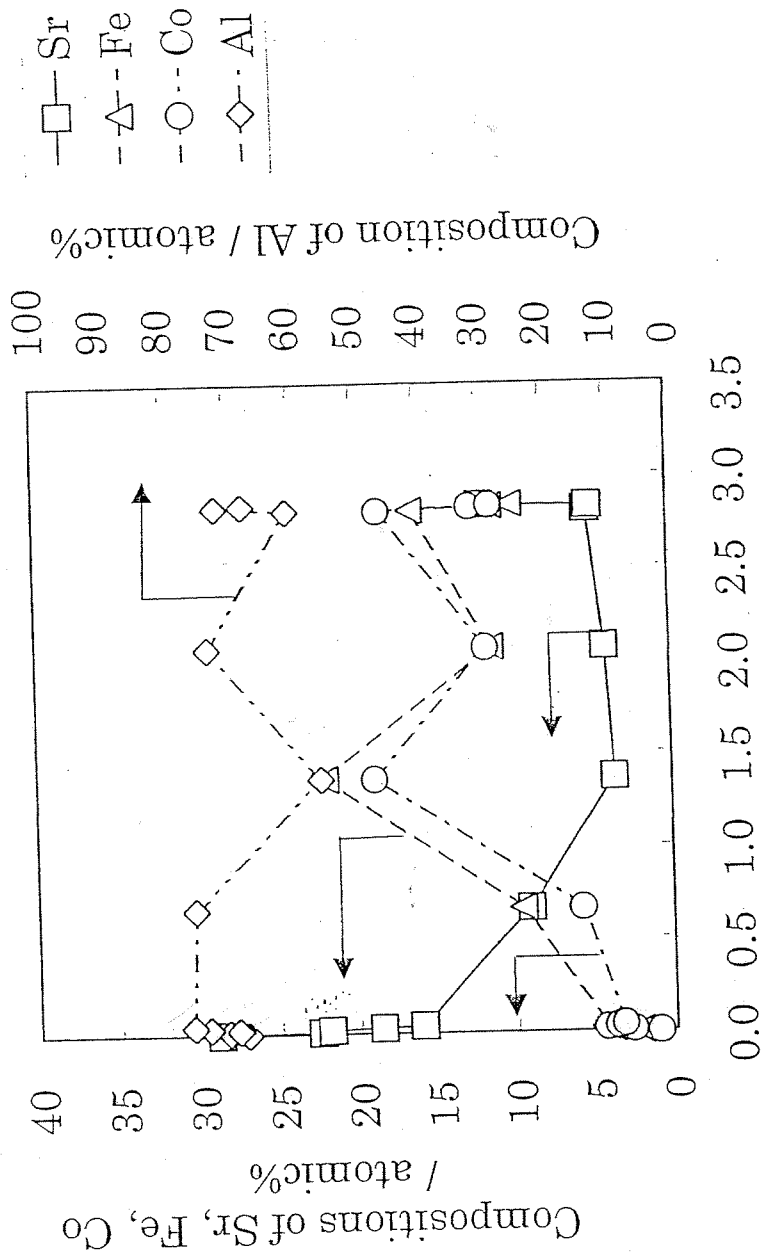


Fig. 4-12 SEM images for the dense membrane prepared by kneading method.
Pore size of the α -alumina substrate; 1 μm . Preparation; Three times.



Distance from top of the membrane / mm

Fig. 4-13 Elemental compositions for the cross section of the dense composite membrane prepared by a kneading method. Pore size of the α -alumina substrate: 0.1 μm , Preparation: once.

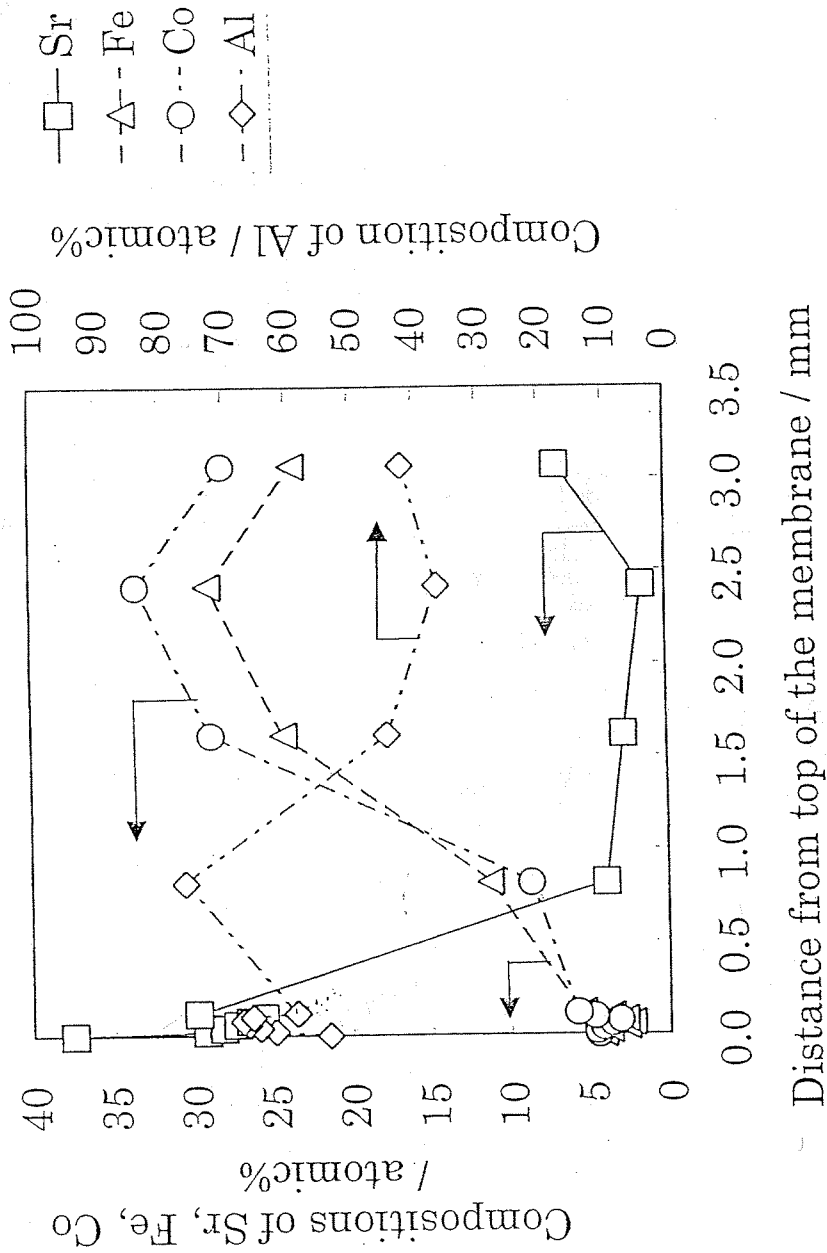


Fig. 4-14 Elemental compositions for the cross section of the dense composite membrane prepared by a kneading method. Pore size of the α -alumina substrate: 1 μ m, Preparation: three times.

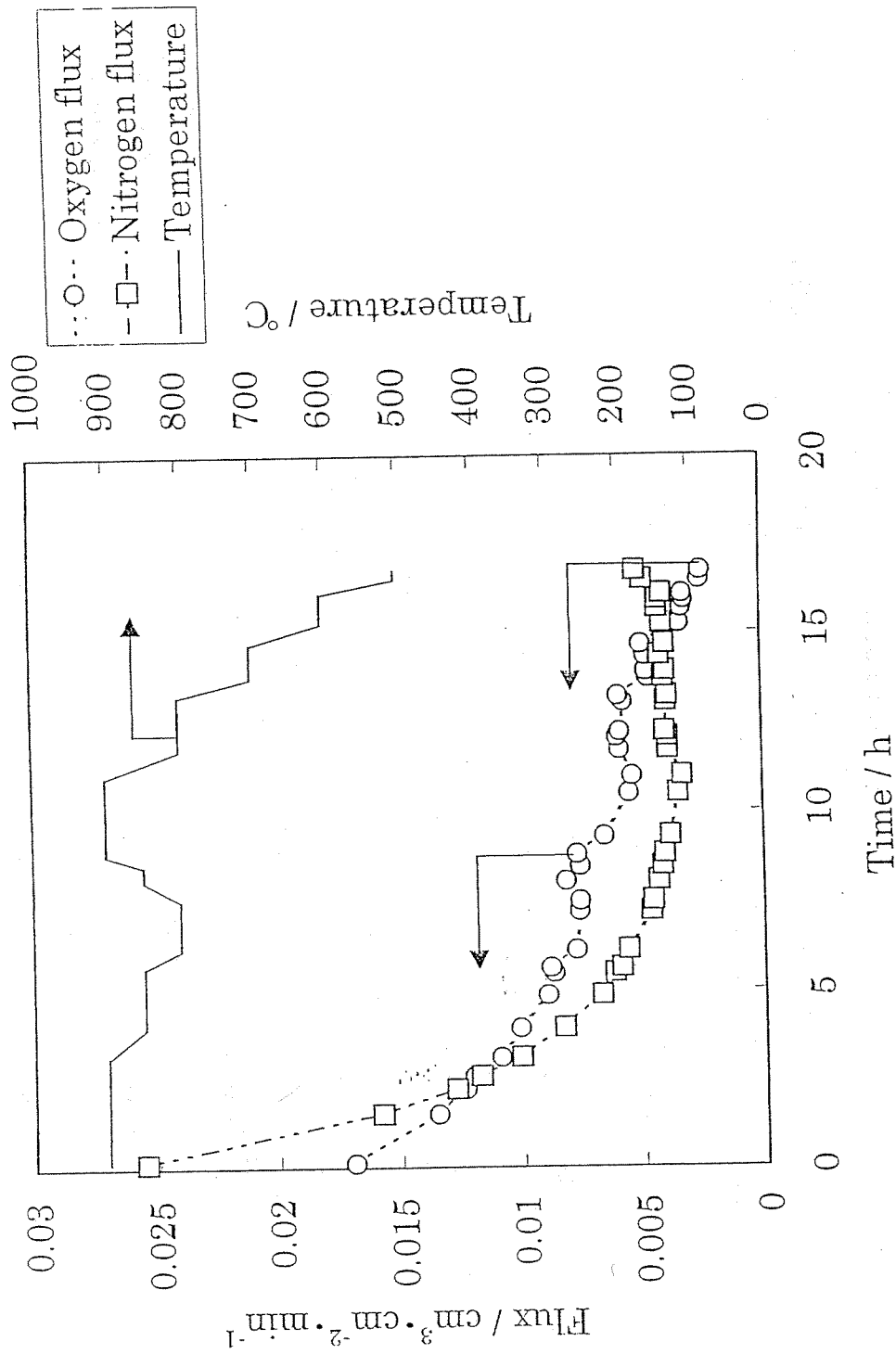


Fig. 4-15 Fluxes through the composite membrane prepared by a kneading method.
 Pore size of substrate: 1 μm , Preparation: Three times.

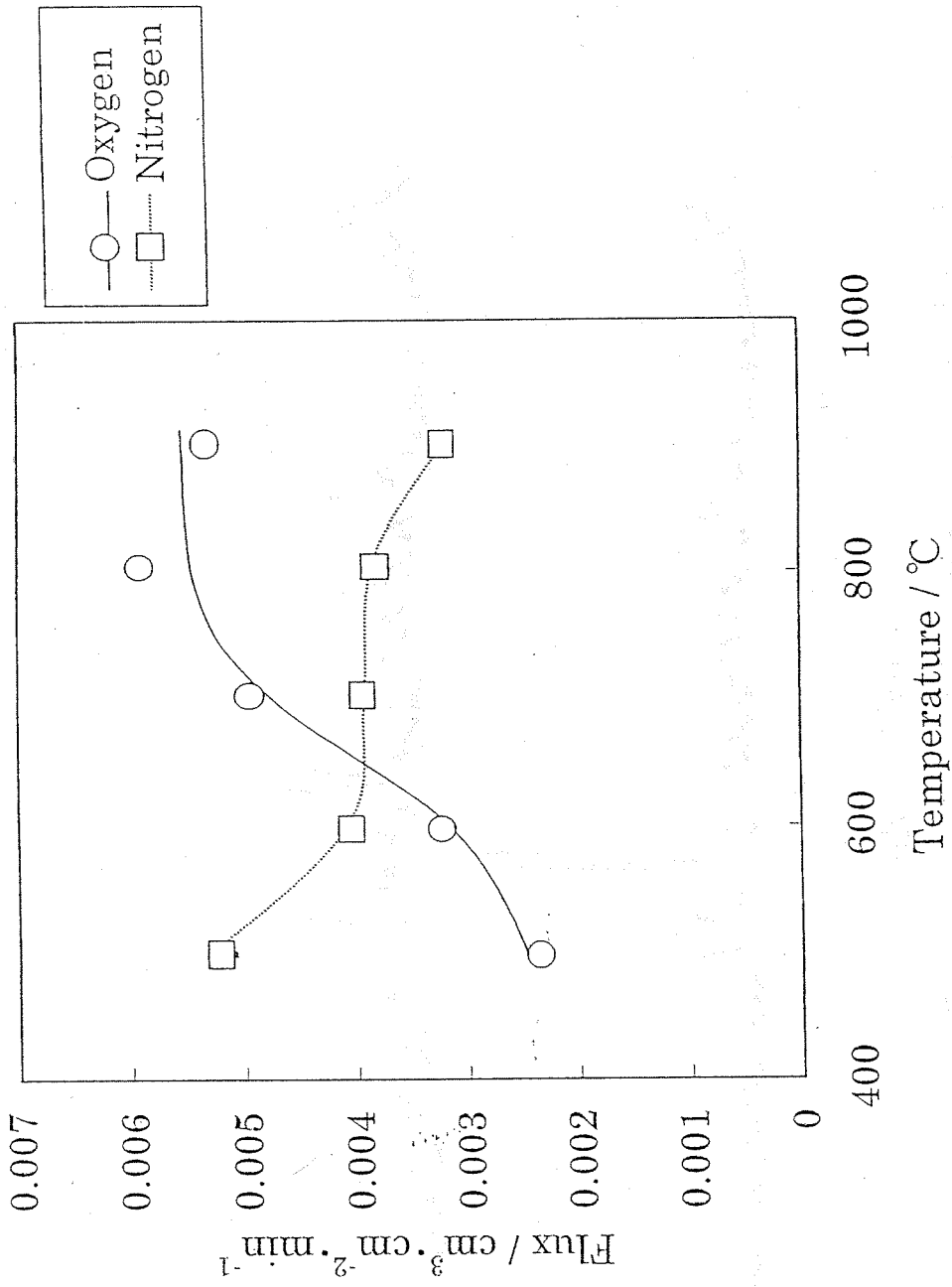


Fig. 4-16 Temperature dependence of fluxes through the composite membrane prepared by a kneading method. Pore size of substrate: 1 μm , Preparation: Three times.

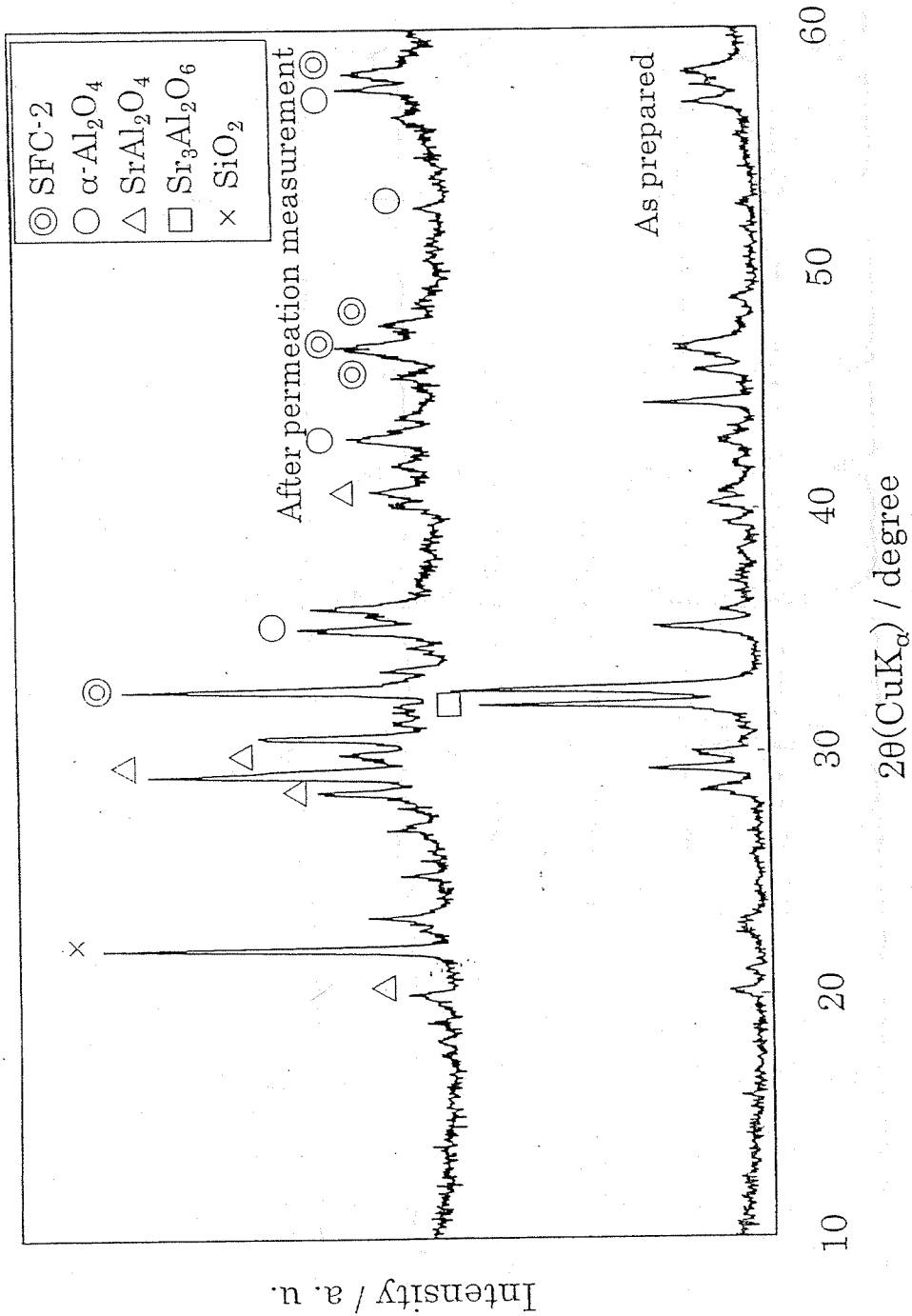


Fig. 4-17 XRD patterns for composite membranes prepared by kneading method as prepared and after permeation measurement. Pore size of substrate: 1 μm , Preparation: Three times.

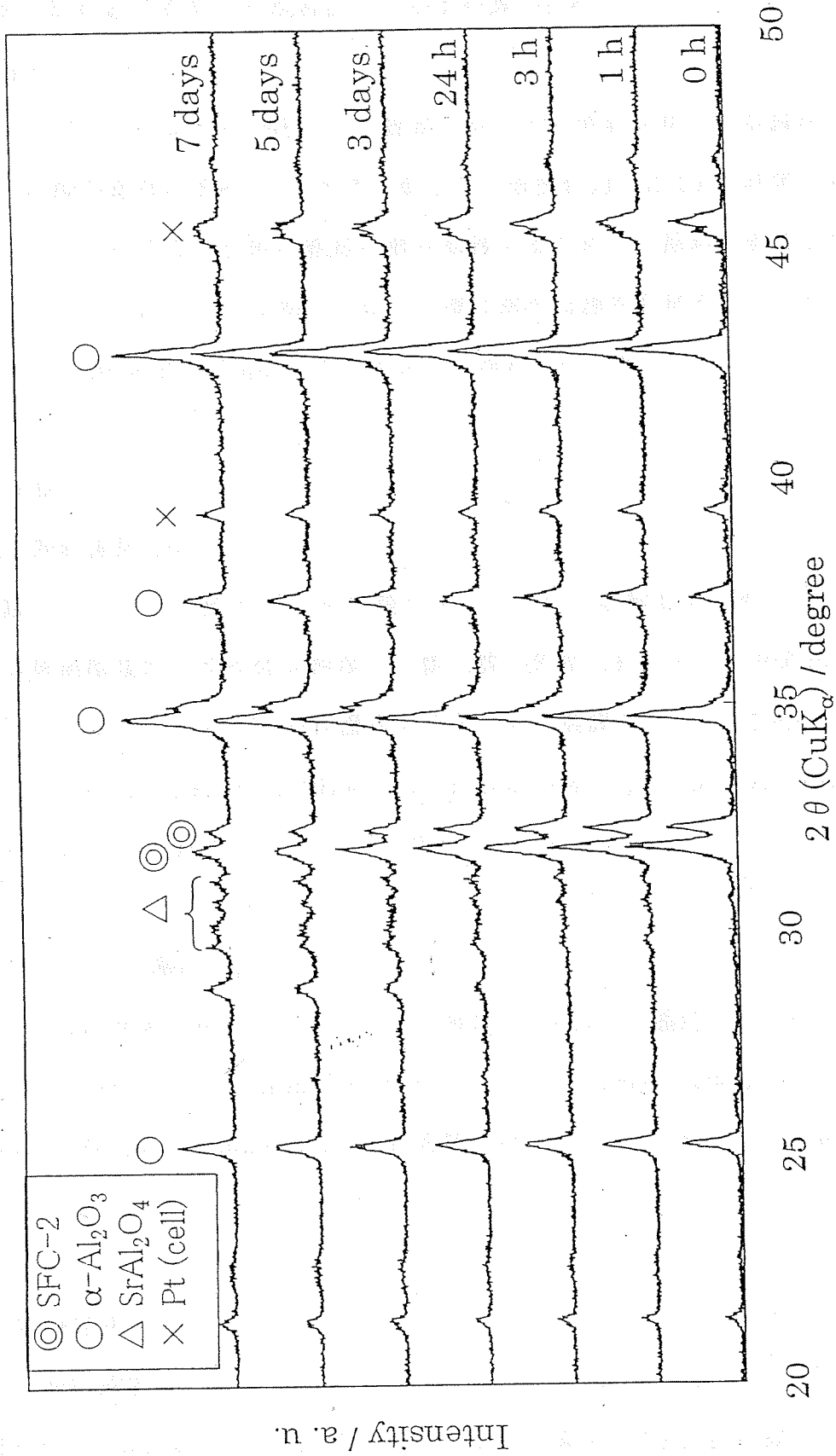


Fig. 4-18 XRD patterns for the mixture of SFC-2 and α - Al_2O_3 annealed at 900°C

第5章 原料組成を変えた混練法による支持膜の合成

5-1. 緒言

4-3-2. に示したように SFC-2 の組成に合わせた原料を用いて混練法により合成した膜の組成は SFC-2 と大きく異なり、表面付近には Sr が非常に多く存在していた。そこで、目的の組成の膜を製膜するために、原料の組成を変えて製膜することを試みた。支持体には、4 章で緻密な膜を合成することができた細孔径 $0.1\ \mu\text{m}$ および $1\ \mu\text{m}$ のものを用いて検討を行った。

5-2. 実験方法

5-2-1. 原料濃度 1/2

混練法で、加える脱イオン水の量が少ないため、溶解せずに残った SFC-2 構成金属硝酸塩が、支持体を浸漬した際に膜の外部に析出するのが組成のずれの原因ではないかと考え、原料濃度を半分にして製膜を行った。Sr(NO₃)₂ : 10 mmol(2.1163 g), Fe(NO₃)₃·9H₂O : 10 mmol(4.0400 g), Co(NO₃)₂·6H₂O : 5 mmol(1.4552 g)を脱イオン水 1 ml と混合し、合成を行った。

5-2-2. Sr(NO₃)₂ 濃度 1/2

表面に Sr が多く存在していたため、原料の Sr(NO₃)₂ 濃度を 1/2 にし、製膜を行った。Sr(NO₃)₂ : 10 mmol(2.1163 g), Fe(NO₃)₃·9H₂O : 20 mmol(8.0800 g), Co(NO₃)₂·6H₂O : 10 mmol(2.9103 g)を脱イオン水 1 ml と混合し、合成を行った。

5-3. 実験結果

5-3-1. 原料濃度 1/2

細孔径 $0.1\ \mu\text{m}$ および $1\ \mu\text{m}$ の支持体を用いた場合の XRD 回折線をそれぞれ

Figs. 5-1, 5-2 に、EDX による断面の組成分析結果を Figs. 5-3, 5-4 に示す。いずれの場合も SFC-2 の回折線は現れず、 SrAl_2O_4 の回折線が大きく現れた。また、膜内部の組成は異なるが、表面付近の Sr の割合はおよそ 30 atomic% と大きく、原料組成を変化させる前と同程度存在することがわかった。このことから、水を多く加えたことによる効果はないと考えられる。

5-3-2. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 濃度 1/2

細孔径 0.1 μm および 1 μm の支持体を用いた場合の XRD 回折線をそれぞれ Figs. 5-5, 5-6 に、EDX による断面の組成分析結果を Figs. 5-7, 5-8 に示す。いずれの場合も SFC-2 の回折線は現れず、 SrAl_2O_4 の回折線が大きく現れた。また、細孔径 0.1 μm の支持体を用いたものには CoAl_2O_4 の回折線が現れた。膜内部の組成は Sr、Fe、Co が同程度の割合で存在した。しかし、表面付近の Sr の割合はおよそ 15 atomic% と、組成を変化させる前と比較すると小さくなってはいるが、依然 Fe、Co の割合より大きかった。

5-4. 結論

SFC-2 と同じ組成の膜を製膜するために、原料の組成を変えて混練法により製膜することを試みた。支持体には、細孔径 0.1 μm および 1 μm の支持体を用いて検討を行った。

- ・原料硝酸塩濃度を半分にして製膜したが、SFC-2 の回折線が現れなかった、また、Sr が表面に非常に多く存在した。

- ・ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ の濃度を半分にして製膜したが、SFC の回折線が現れなかった。また、表面付近の Sr の量は原料組成を変える前と比べると小さくなっていたが、依然 Fe、Co より多く存在していた。

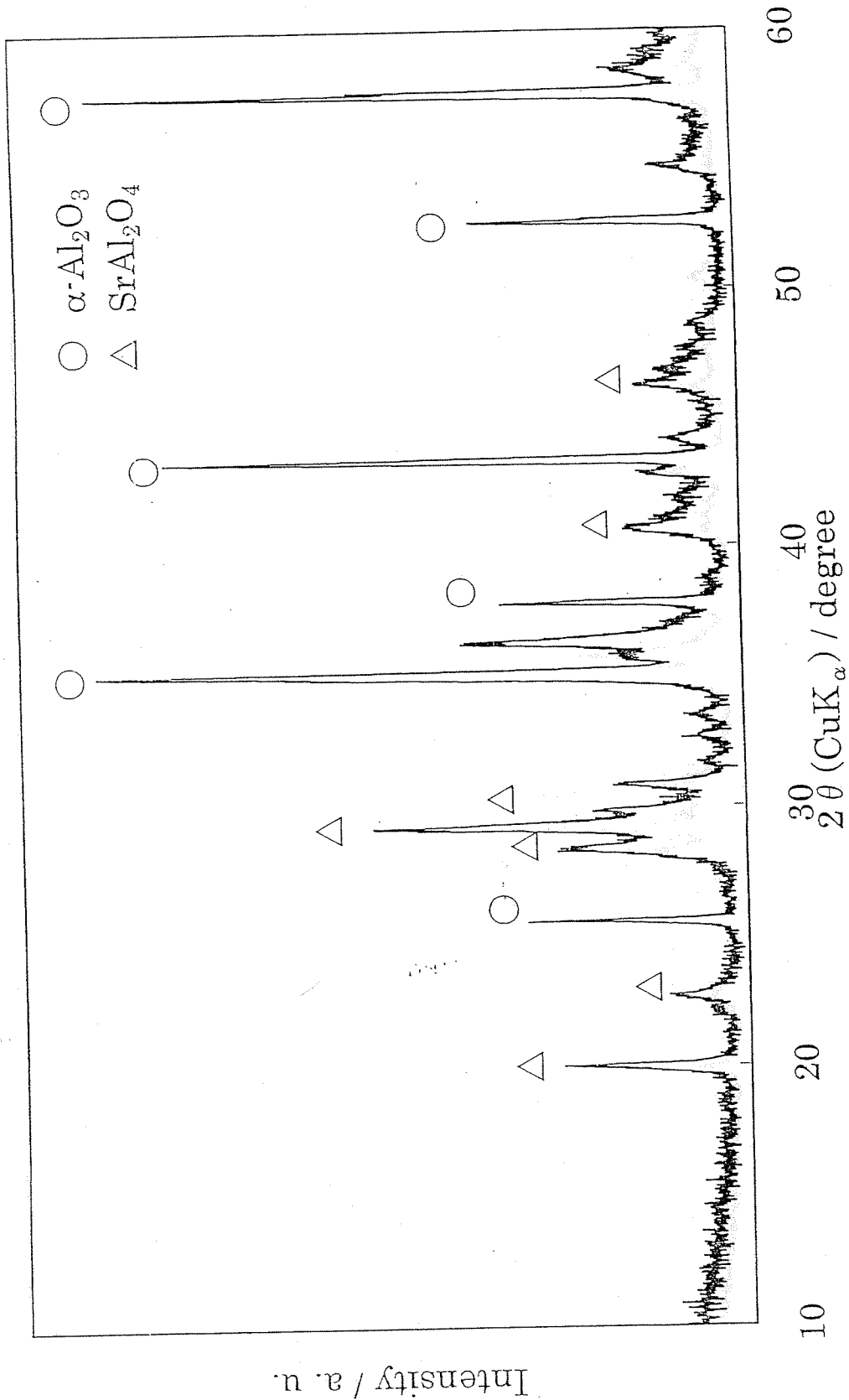


Fig. 5-1 XRD pattern for the composite membrane prepared by a kneading method once. Pore size of the α -alumina substrate: 0.1 μm . $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$: 10 mol/l-water, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 10 mol/l-water, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 5 mol/l-water.

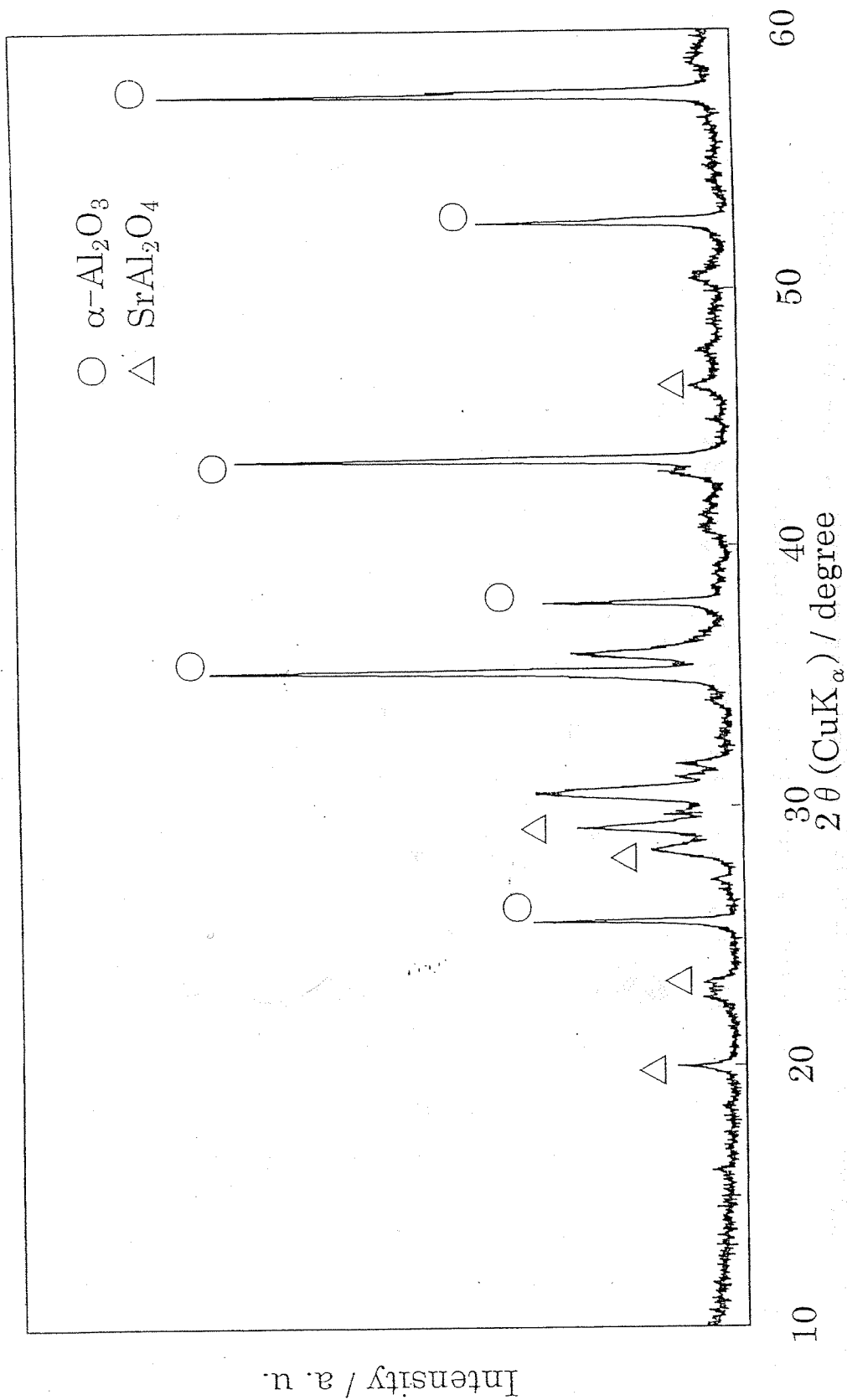
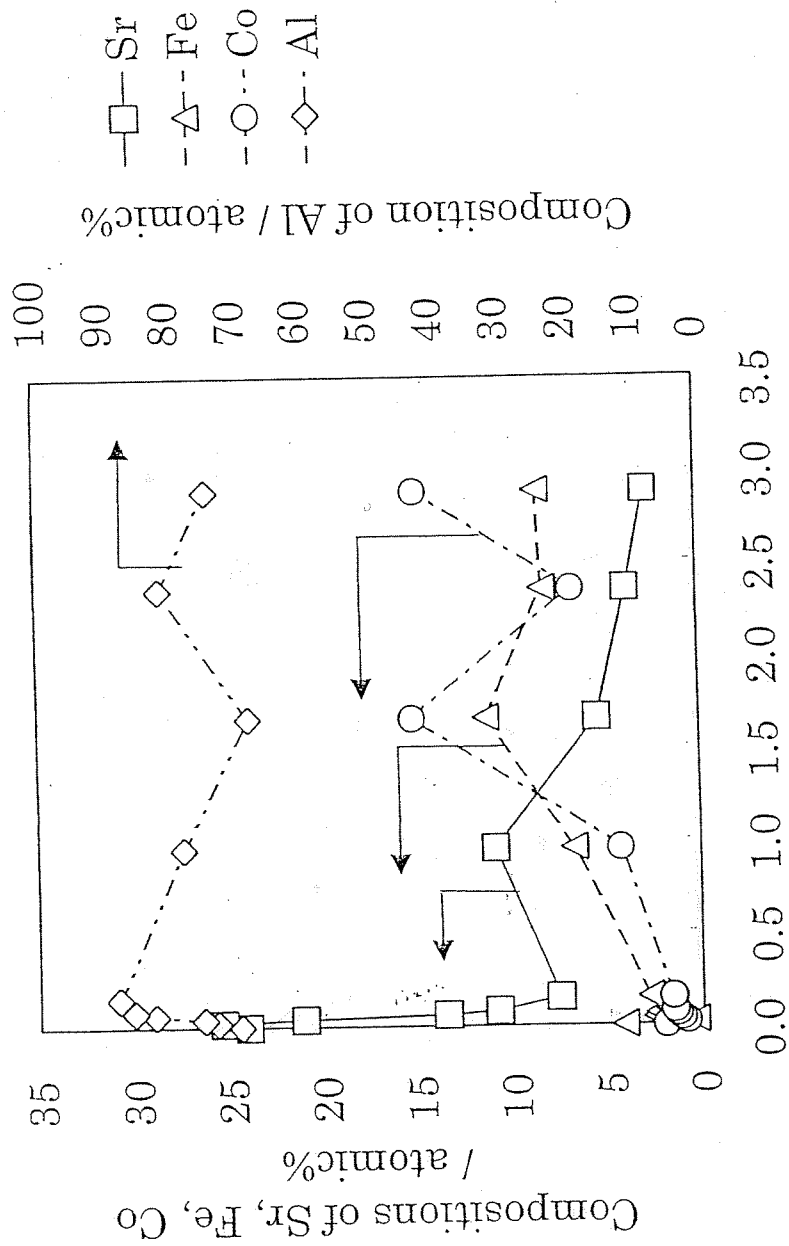
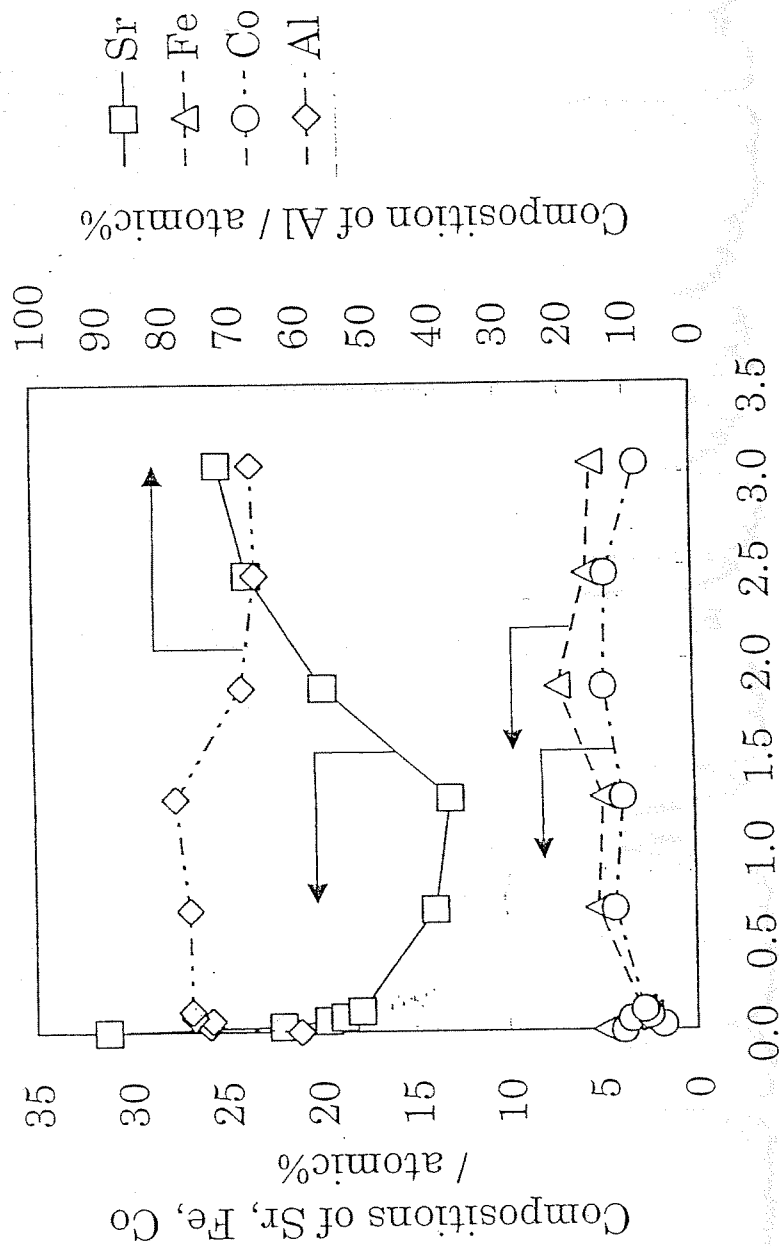


Fig. 5-2 XRD pattern for the composite membrane prepared by a kneading method once. Pore size of the α -alumina substrate: 1 μm . Sr(NO₃)₂: 10 mol/l-water, Fe(NO₃)₃·9H₂O: 10mol/l-water, Co(NO₃)₂·6H₂O: 5 mol/l-water.



Distance from top of the membrane / mm

Fig. 5-3 Elemental compositions for the cross section of the dense composite membrane prepared by a kneading method. Pore size of the α -alumina substrate: 0.1 μm , Preparation: once. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$: 10 mol/l-water, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 10 mol/l-water, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 5 mol/l-water



Distance from top of the membrane / mm

Fig. 5-4 Elemental compositions for the cross section of the dense composite membrane prepared by a kneading method. Pore size of the α -alumina substrate: 1 μ m, Preparation: once. Sr(NO₃)₂ : 10 mol/l-water, Fe(NO₃)₃·9H₂O : 10 mol/l-water, Co(NO₃)₂·6H₂O : 5 mol/l-water

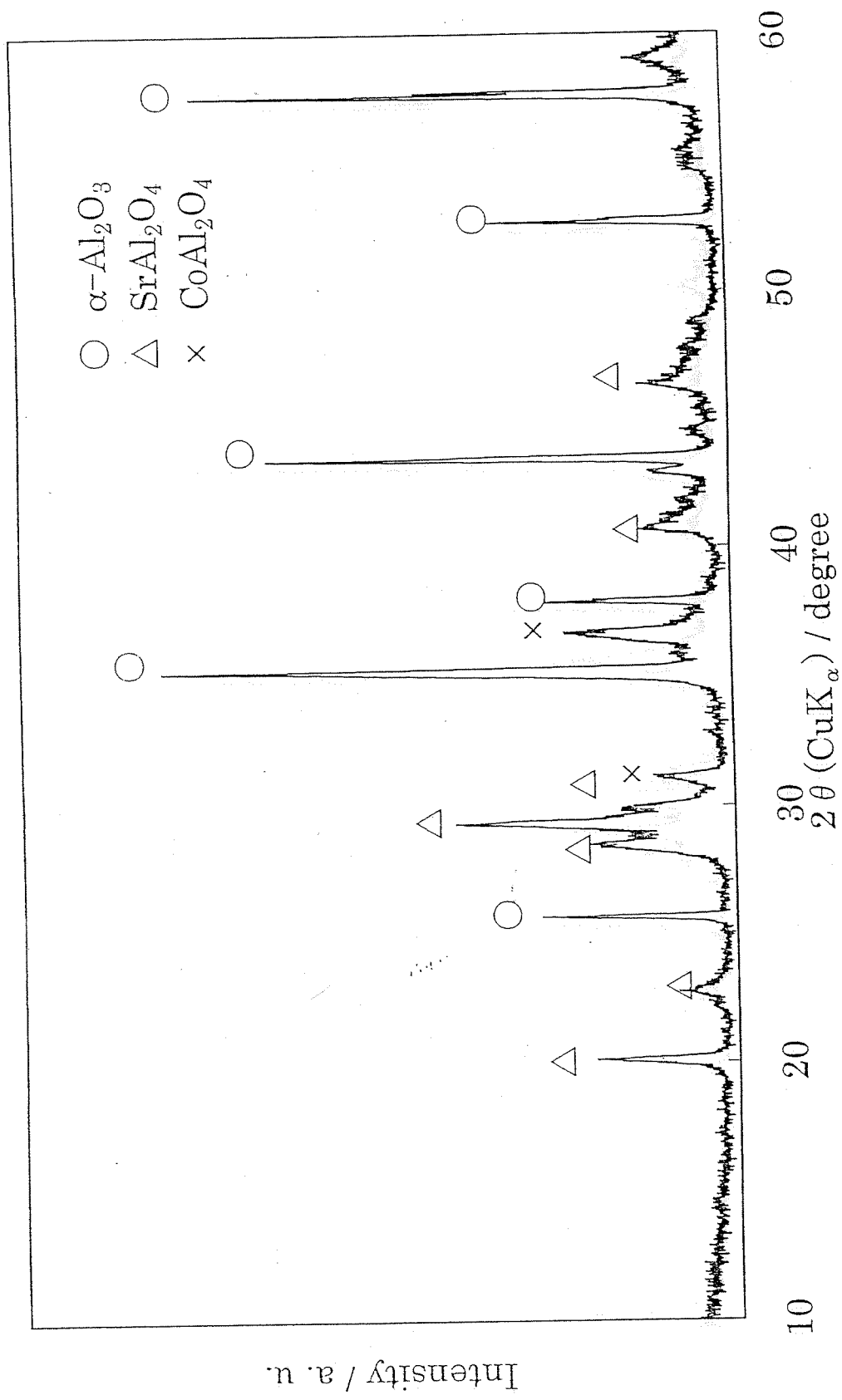


Fig. 5-5 XRD pattern for the composite membrane prepared by a kneading method once. Pore size of the α -alumina substrate: 0.1 μm . $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$: 10 mol/l-water, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 20 mol/l-water, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 10 mol/l-water.

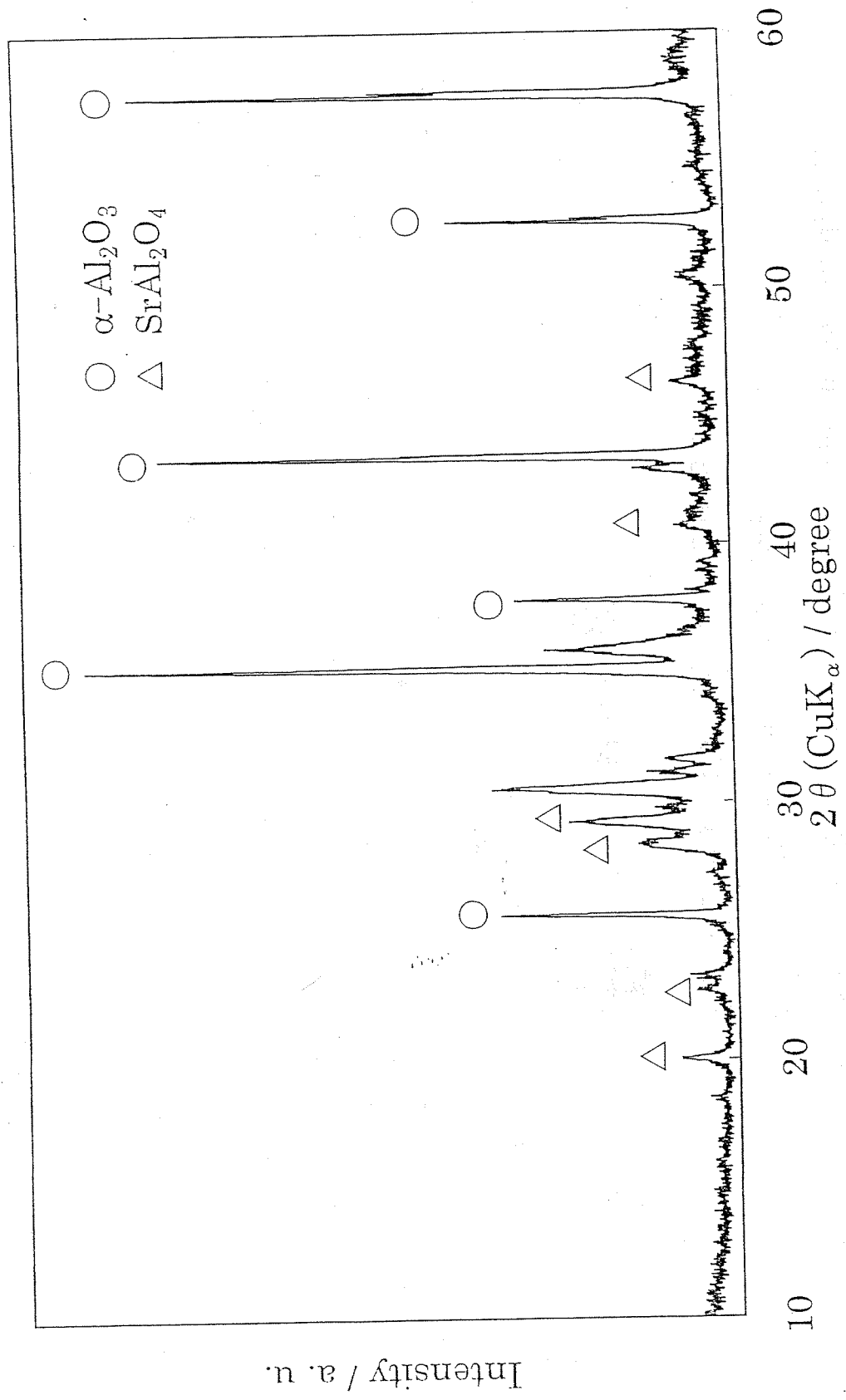


Fig. 5-6 XRD pattern for the composite membrane prepared by a kneading method once. Pore size of the α -alumina substrate: 0.1 μm . $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$: 10 mol/l-water, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 20 mol/l-water, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 10 mol/l-water.

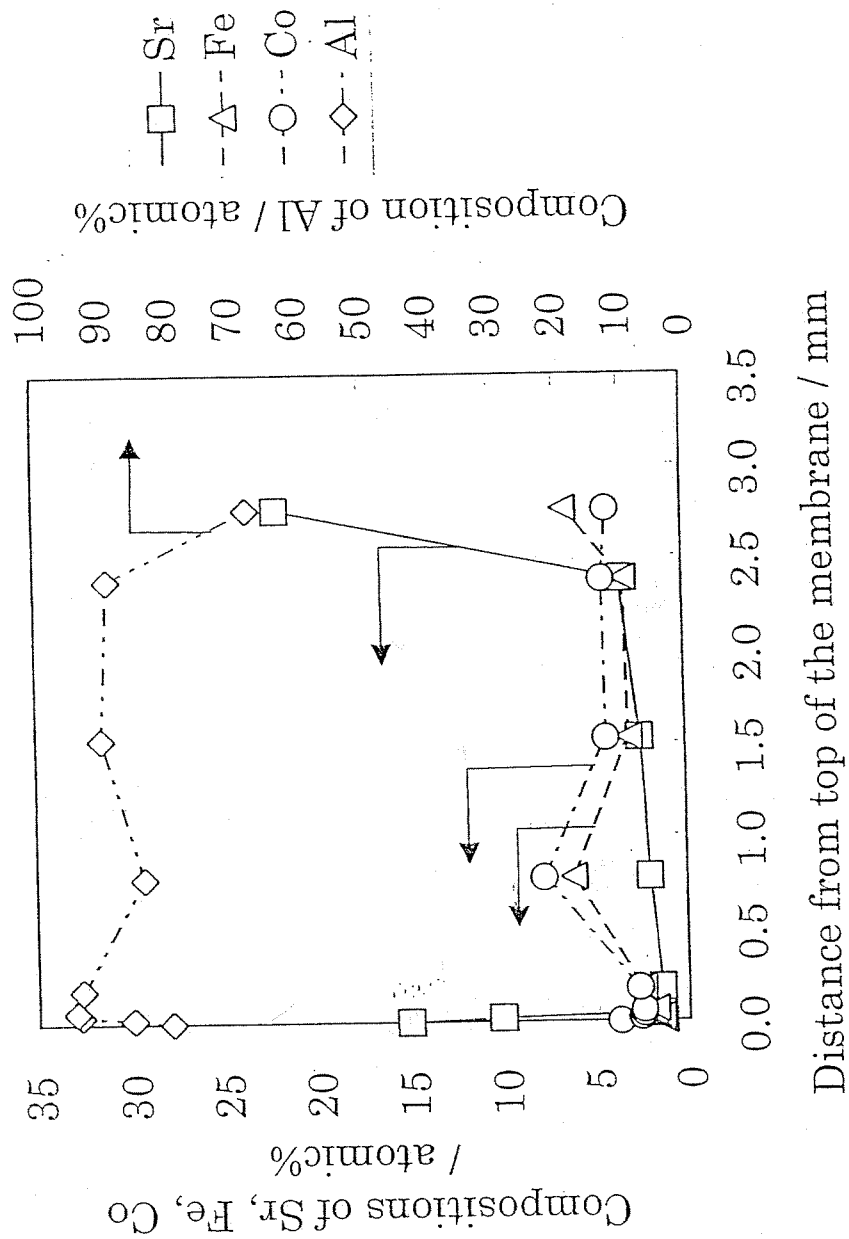


Fig. 5-7 Elemental compositions for the cross section of the dense composite membrane prepared by a kneading method. Pore size of the α -alumina substrate: 0.1 μm , Preparation: once. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$: 10 mol/l-water, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 20 mol/l-water, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 10 mol/l-water

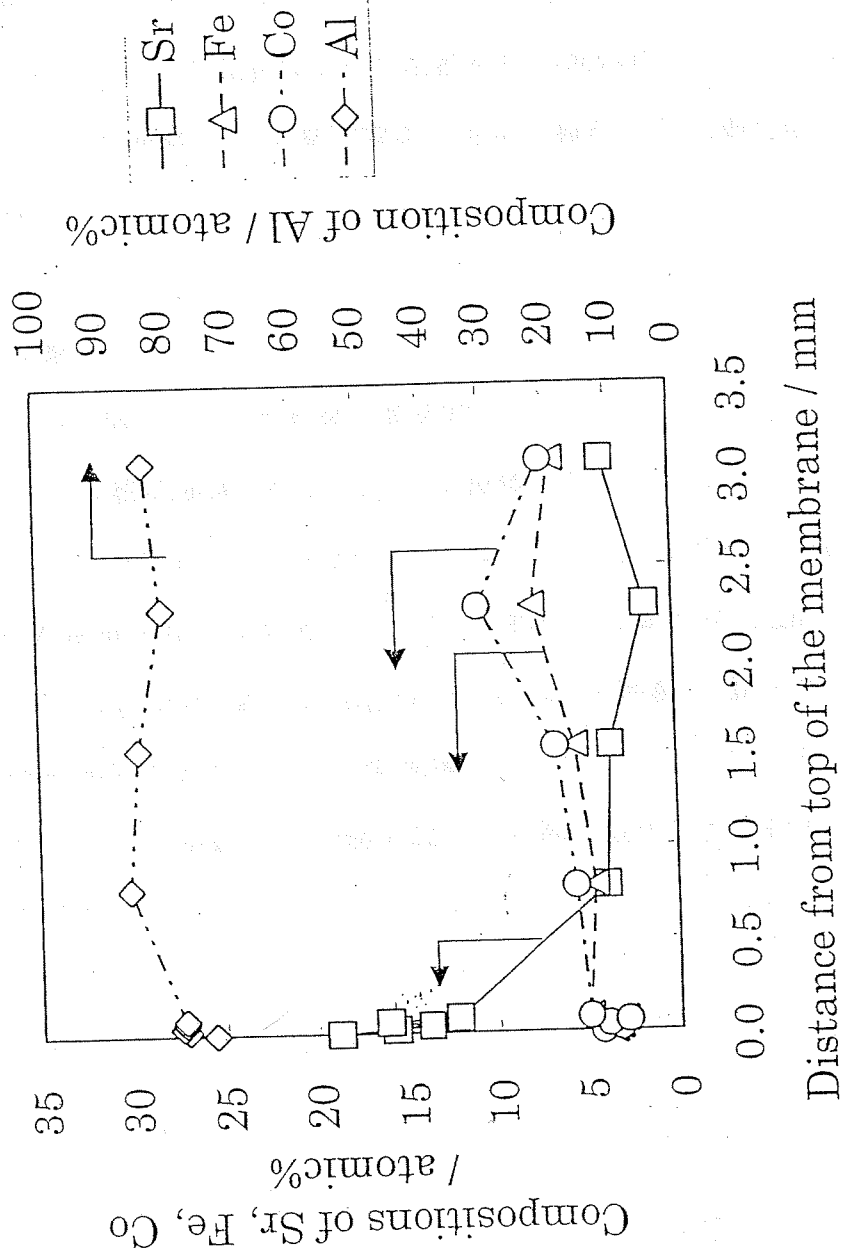


Fig. 5-8 Elemental compositions for the cross section of the dense composite membrane prepared by a kneading method. Pore size of the α -alumina substrate: 1 μm , Preparation: once. $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$: 10 mol/l-water, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 20 mol/l-water, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 10 mol/l-water

第6章 Sr、Mgによる支持体の前処理

6-1. 緒言

4-3-1. 4-3-3. 4-3-4. に示したように、SFC-2 構成金属、特に Sr は焼成や透過試験により支持体である α -アルミナと反応する。そこで、 α -アルミナ支持体を $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ または $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を用い前処理し、この反応を抑制することを試みた。支持体には4章で酸素の透過を確認できた細孔径 $1\ \mu\text{m}$ のものを用いて検討を行った。

6-2. 実験方法

6-2-1. Sr、Mgによる支持体の前処理

SFC-2 の構成金属 (特に Sr) と支持体である α -アルミナとの反応性を抑制するために、支持体を $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (1.0, 0.5, 0.1 mol/l) または $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (1.0, 0.1 mol/l) 水溶液を用い前処理を行った。支持体には細孔径 $1\ \mu\text{m}$ の α -アルミナ平板を用いた。 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ または $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を秤量し、脱イオン水で定容した。この水溶液に支持体を 10 分間浸漬し、 $110\ ^\circ\text{C}$ のオーブン中で 1 日間乾燥し、マッフル炉にて混練法での焼成温度より高い温度で安定化するために $1100\ ^\circ\text{C}$ で 6 時間焼成を行った (Fig. 6-1)。

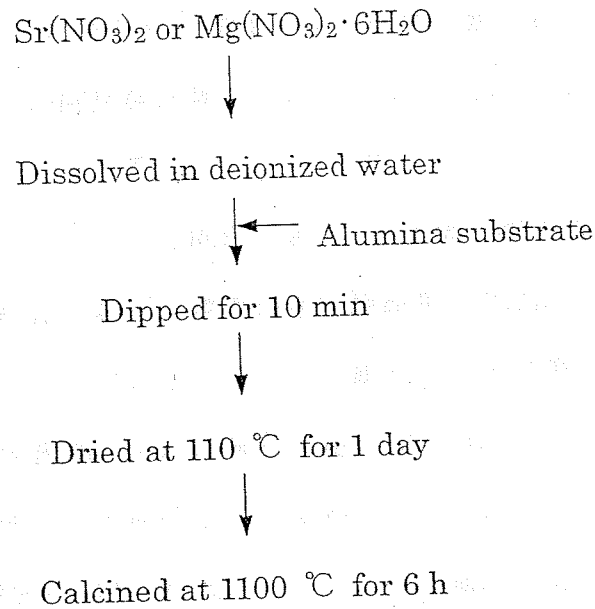


Fig. 6-1 Pretreatment of α -alumina substrate.

6-2-2. 反応性の評価

前処理を行った支持体および比較として前処理を行っていない支持体を用い、混練法により 1 回もしくは 2 回製膜し、XRD 測定を行った。また、合成した膜を酸素透過試験の最高温度である 900°C にて 24 時間空気中で焼成し、XRD 測定を行い、前処理による効果を調べた。

6-3. 実験結果

6-3-1. 前処理した支持体の評価

SFC-2 の構成金属のうち Sr が α -アルミナと反応し、 SrAl_2O_4 を形成しやすいため、あらかじめ反応させておくことにより SFC-2 と支持体の反応を抑制できると考え、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ により支持体の前処理を行った。また、あらかじめ安定な複合酸化物である MgAl_2O_4 を形成することにより反応を抑制できると考え、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ により支持体の前処理を行った。前処理後の支持体の XRD 回

折線を Fig. 6-2 に示す。処理溶液の濃度により強度の差はあるが、いずれも SrAl_2O_4 または MgAl_2O_4 の回折線が現れている。また、Sr、Mg の単独酸化物や水酸化物のような Al を含まない化合物は生成していなかった。ただし、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ で処理したものについては同定できない回折線が現れた。

前処理を行った膜の室温における窒素透過試験結果を Table 6-1 に示す。いずれも大きな透過係数を示していることから、細孔は十分に残っている事がわかる。それぞれの支持体表面の SEM 像を Figs. 6-3~6-7 に示す。1 mol/l の $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液で処理した支持体は他の支持体と比べ粒子が大きく形状が異なったが、いずれの支持体も細孔が残っていることが確認できた。ただし、1.0 mol/l の $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液で処理した支持体については、一部分緻密で滑らかあり、さらにその中にひびがみられた (Fig. 6-3)。

Table 6-1 N_2 permeance through alumina substrates treated with $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ or $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ solution.

Treating solution	Concentration mol/l	Permeance $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$
Not treated	-	4.99×10^{-5}
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0.1	4.22×10^{-5}
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	0.5	3.84×10^{-5}
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	1.0	2.48×10^{-5}
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	0.1	4.63×10^{-5}
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	1.0	1.48×10^{-5}

6-3-2. 前処理した支持体を用いた製膜

前処理した支持体および前処理を行っていない支持体を用いて混練法により製膜を行った。1.0 mol/l の $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液で処理を行った支持体を用いた場合、2枚ずつ2回、計4枚製膜を行ったが、全て表面の第一層が部分的に剥離していた。これは Fig. 6-3 に示したひびの入った部分から膜が壊れたためと考

えられる。他の膜については表面の剥離はみられなかった。1 回製膜および 2 回製膜した膜の XRD 回折線をそれぞれ Figs. 6-8, 6-9 に示す。

0.1 mol/l の $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液で処理した支持体を用い 1 回製膜した場合、処理しない支持体を用いた場合と回折線に大きな違いは現れず、SFC-2 の回折線はほとんど現れなかった。また、2 回製膜した場合、SFC-2 の回折線は現れたがやはり処理しない支持体を用いた場合と大きな違いはみられなかった。これより、これらの溶液は前処理溶液としては濃度が小さすぎると考えられる。

0.5 mol/l の $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液で処理した支持体を用い 1 回製膜した場合、SFC-2 の回折線が現れたが SrAl_2O_4 の回折線は他の支持体を用いた場合より非常に大きかった。また、2 回製膜した場合、SFC-2 の回折線は他の膜より小さかった。これは前処理により細孔の大部分が SrAl_2O_4 で埋まったため、他の支持体を用いた場合より SFC-2 が少なかったためと考えられる。

1.0 mol/l の $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液で処理した支持体を用い 1 回製膜した場合、SFC-2 と MgAl_2O_4 の回折線が現れたが、 SrAl_2O_4 の回折線も現れた。しかし、他の膜と比べ、 SrAl_2O_4 の回折線強度は小さかった。このことより、 MgAl_2O_4 は構成金属と支持体の反応をある程度抑制できていることがわかる。また、2 回製膜した場合、SFC-2 の回折線強度は処理を行わない支持体を用いた場合とほぼ同じであったが、やはり SrAl_2O_4 の回折線強度は他の膜と比較し小さかった。

6-3-3. 前処理した支持体を用いた膜の高温での反応性

1 回および 2 回製膜した膜を 900 °C にて 24 h 空气中で焼成し、XRD 測定により SFC-2 構成金属と支持体の反応性を調べた。焼成後の XRD 回折線をそれぞれ Figs. 6-10, 6-11 に示す。

1回製膜した場合は1.0 mol/l の $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液で処理したもの以外は全て SFC-2 の回折線は消失していた。このことから、1.0 mol/l の $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ で処理することにより SFC-2 構成金属と支持体の反応を抑制できたことがわかる。しかし、SFC-2 の回折線はほとんど変化しなかったが、 SrAl_2O_4 の回折線は大きくなっていた (Fig. 6-12)。

2回製膜した場合、いずれの膜も SFC-2 の回折線は小さくなっており、その減少のしかたに前処理法による差はほとんどみられなかった。また、1.0 mol/l $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ で処理したものについてみると、 MgAl_2O_4 の回折線はほとんど変化していないが、 SrAl_2O_4 の回折線は大きくなっていた (Fig. 6-13)。

以上のことから、 MgAl_2O_4 の SFC-2 構成金属との反応性は低いと考えられ、SFC-2 構成金属と α -アルミナ支持体の反応をある程度抑制しているが、完全に反応を防ぐには至っていないことがわかる。

6-3-4. 1.0 mol/l $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液による前処理

1.0 mol/l $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液により前処理を行った場合のみ構成金属と支持体の反応を抑制できたため、さらに検討を行った。前処理を2回繰り返し、1回行った場合と比較した。2回前処理を繰り返した膜の表面の SEM 像を Fig. 6-14 に示す。表面の形状は1回前処理を行ったもの (Fig. 6-6) と大きく異なっていたが、細孔は残っていた。処理後の XRD 回折線を Fig. 6-15 に示す。前処理1回のと比べ2回繰り返したほうが MgAl_2O_4 の回折線が大きくなっており、また、Mg の単独酸化物など、支持体と未反応の化合物の回折線は現れず、Mg の量が過剰にはならなかった。

前処理した支持体を用い、混練法により製膜を行った。前処理を1回および2回行った支持体を用い、1回製膜した膜の XRD 回折線を Fig. 6-16 に、2回製膜した膜の XRD 回折線を Fig. 6-17 に示す。いずれも前処理を2回行ったほ

うが SFC-2 の回折線が大きく、 SrAl_2O_4 の回折線は小さいことがわかる。このことより 2 回前処理したほうが構成金属と支持体の反応を抑制できたと考えられる。

6-3-5. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ による処理を 2 回行った膜の酸素透過能の評価

1.0 mol/l $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液により前処理を 2 回行った支持体を用い、混練法により製膜を 2~3 回を繰り返すことにより窒素の透過しない緻密な膜を得た。2 回製膜を繰り返した膜を用いて、酸素透過試験を行った。He は 4-2-3-5. の(2)の方法で流した。また、温度は前処理をしない支持体を用いた膜の酸素透過試験の場合(Fig. 4-15)とほぼ同じになるように変化させた。酸素および窒素の流束を Fig. 6-18 に示す。徐々にシールされ、窒素の混入量は減少しているが、Fig. 4-15 ほど混入量が小さくならなかった。測定開始 10 時間後以降の流束の温度依存性を Fig. 6-19 に示す。高温で窒素の流束が小さくなっているが、酸素の流束が増加していることから、酸素が透過していることが確認された。窒素の混入量が大きいため精度には問題があるが、混入した空気中の酸素を除くと、酸素透過流束はほぼ $0.004 \text{ ml/cm}^2 \text{ min}$ であり、前処理しない支持体を用いた膜の酸素透過流束 $0.003 \text{ ml/cm}^2 \text{ min}$ とほぼ同じであった。

酸素透過試験前後の XRD 回折線を Fig. 6-20 に示す。SFC-2 の回折線は消えている。これより、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ により処理を行った支持体を用いた膜でも、処理を行わない膜と同じように、酸素透過試験の条件下で支持体と構成金属の反応が進行したことがわかった。

6-4. 結論

SFC-2 と α -アルミナ支持体の反応を抑制するために、支持体を $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ または $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を用い前処理を行った。支持体には細孔径 $1 \mu\text{m}$ の α -ア

ルミナ平板を用いた。

・ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を用い支持体の前処理を行い、製膜した。XRD 測定において、処理しない場合より SrAl_2O_4 の回折線は大きく、SFC-2 の回折線は小さかった。これより、反応は抑制できなかったと考えられる。

・ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を用い支持体の前処理を行い、製膜した。1.0 mol/l の水溶液を用い処理した場合、XRD 測定において処理しない場合より SrAl_2O_4 の回折線が小さかったことから、ある程度反応を抑制することができたと考えられる。

・ 1.0 mol/l の $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を用い、前処理を 2 回行った。1 回の場合と比較し、反応の抑制の効果は大きかった。

・ 1.0 mol/l の $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液により 2 回前処理を行った支持体を用い、製膜した膜について酸素透過試験を行った。前処理を行わない支持体を用いた膜と同程度の酸素透過流束を示した。透過試験前後の XRD 測定から、透過試験条件下での SFC-2 と支持体との反応は抑制できないことがわかった。

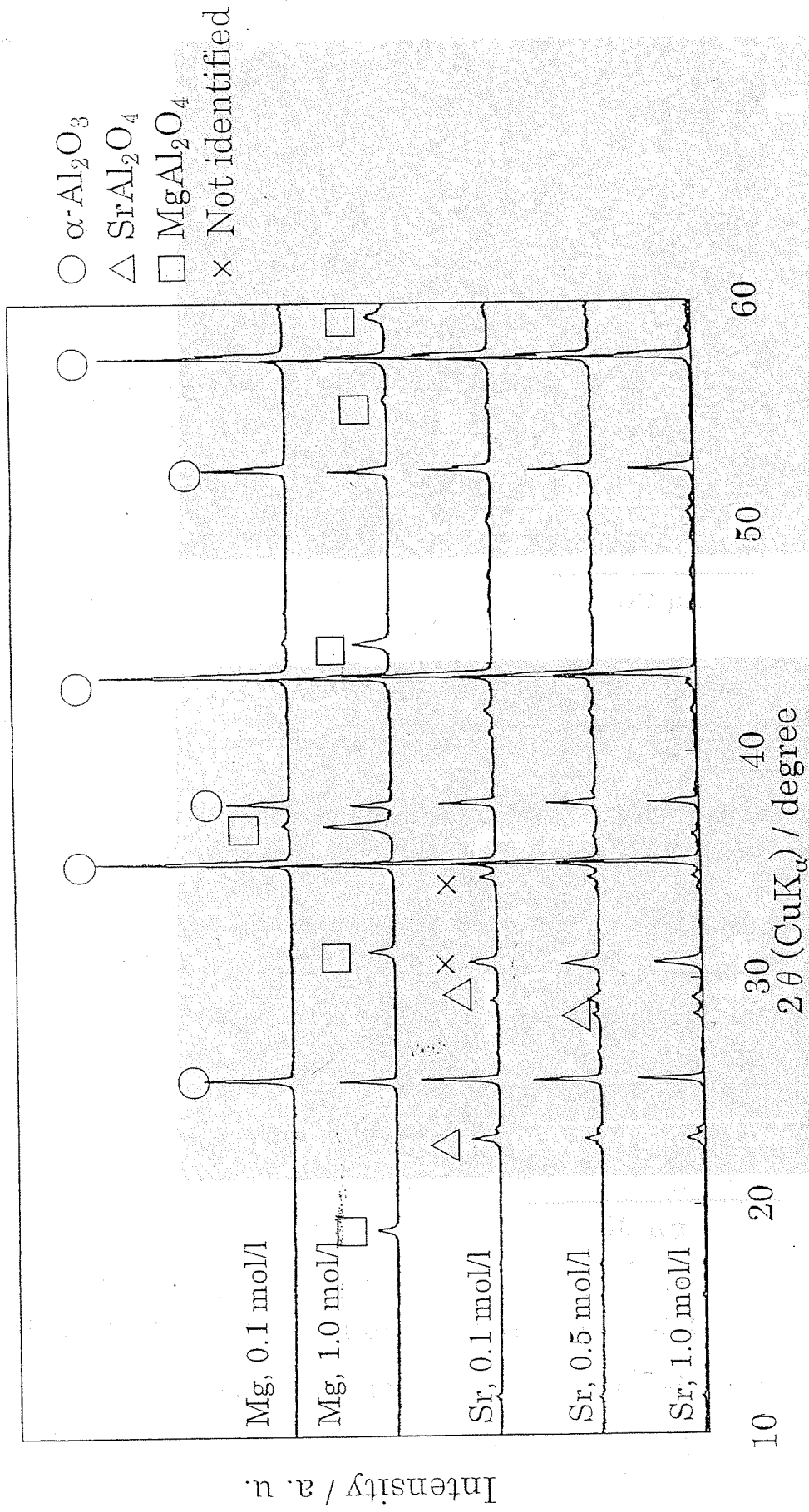
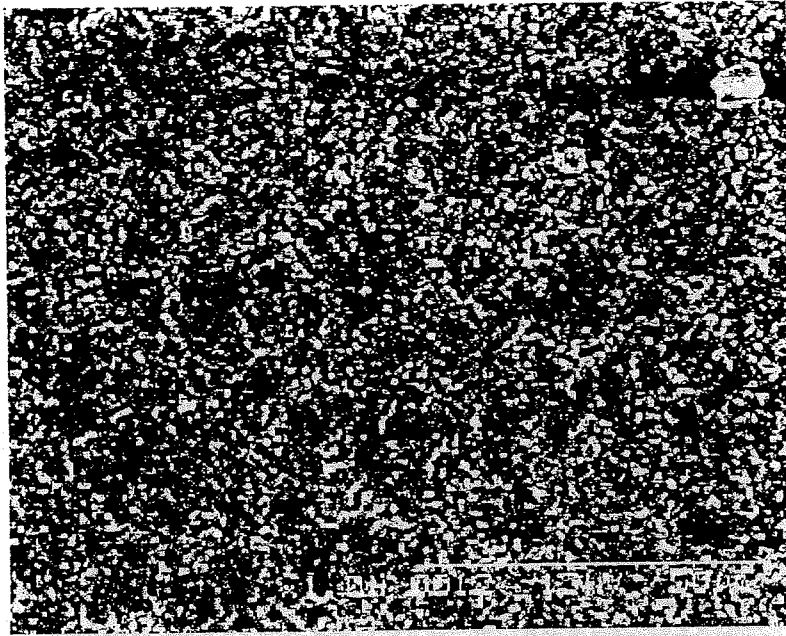


Fig. 6-2 XRD patterns for the α -alumina substrates treated with $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (0.1, 0.5, 1.0 mol/l) solution or $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (0.1, 1.0 mol/l) solution.

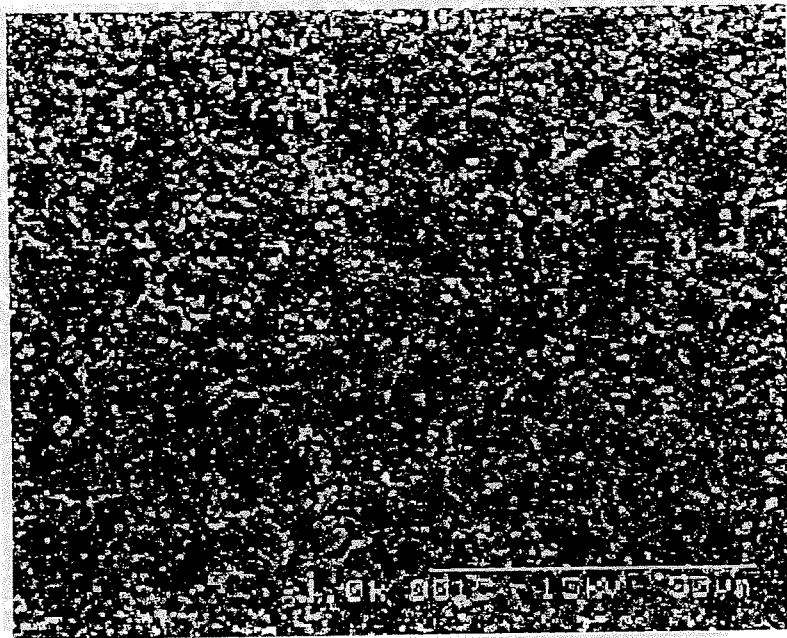


50 μm



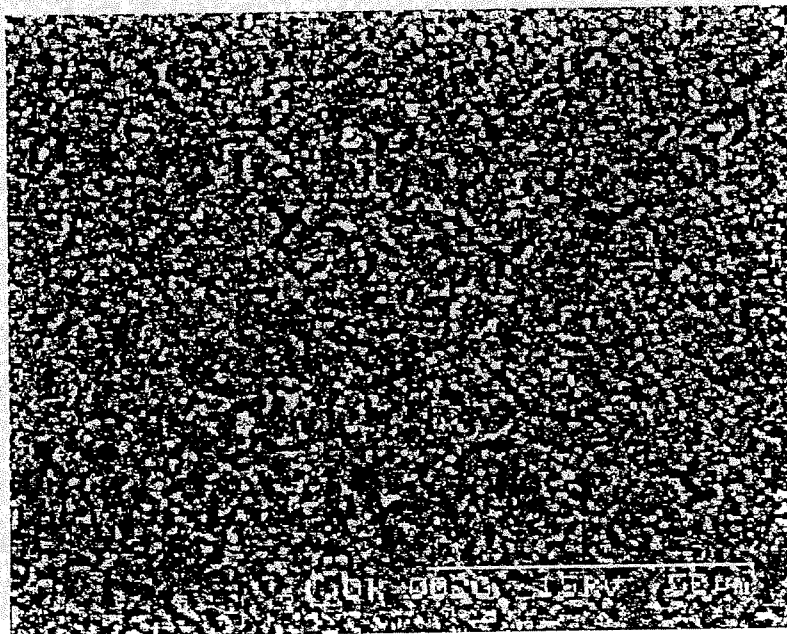
50 μm

Fig. 6-3 SEM images for top view of the substrate treated with 1.0 mol/l $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ solution.



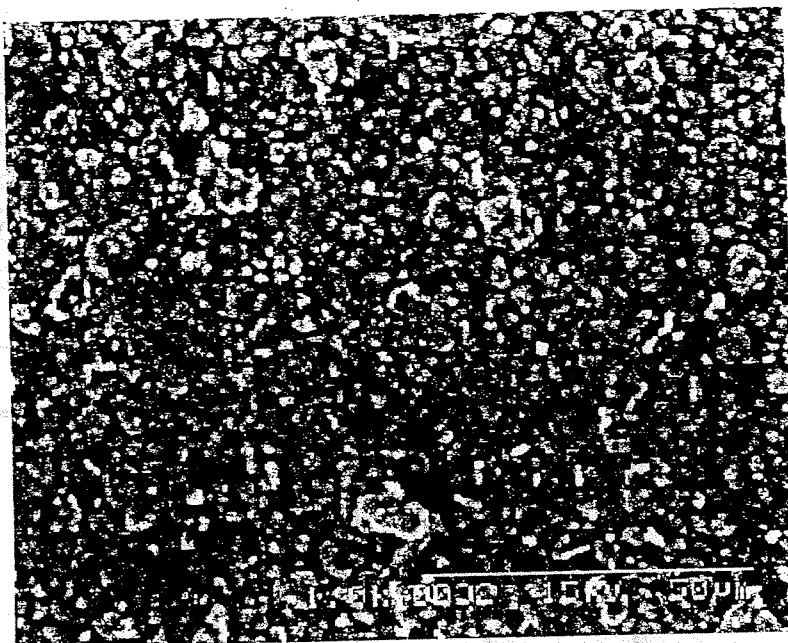
50 μm

Fig. 6-4 SEM image for top view of the substrate treated with 0.5 mol/l $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ solution.



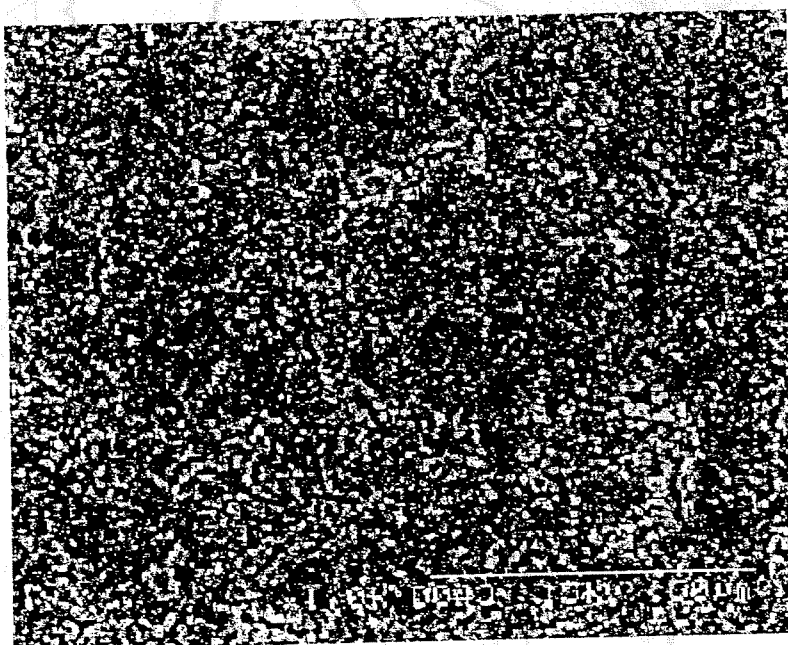
50 μm

Fig. 6-5 SEM image for top view of the substrate treated with 0.1 mol/l $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ solution.



50 μm

Fig. 6-6 SEM image for top view of the substrate treated with 1.0 mol/l $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ solution.



50 μm

Fig. 6-7 SEM image for top view of the substrate treated with 0.1 mol/l $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ solution.

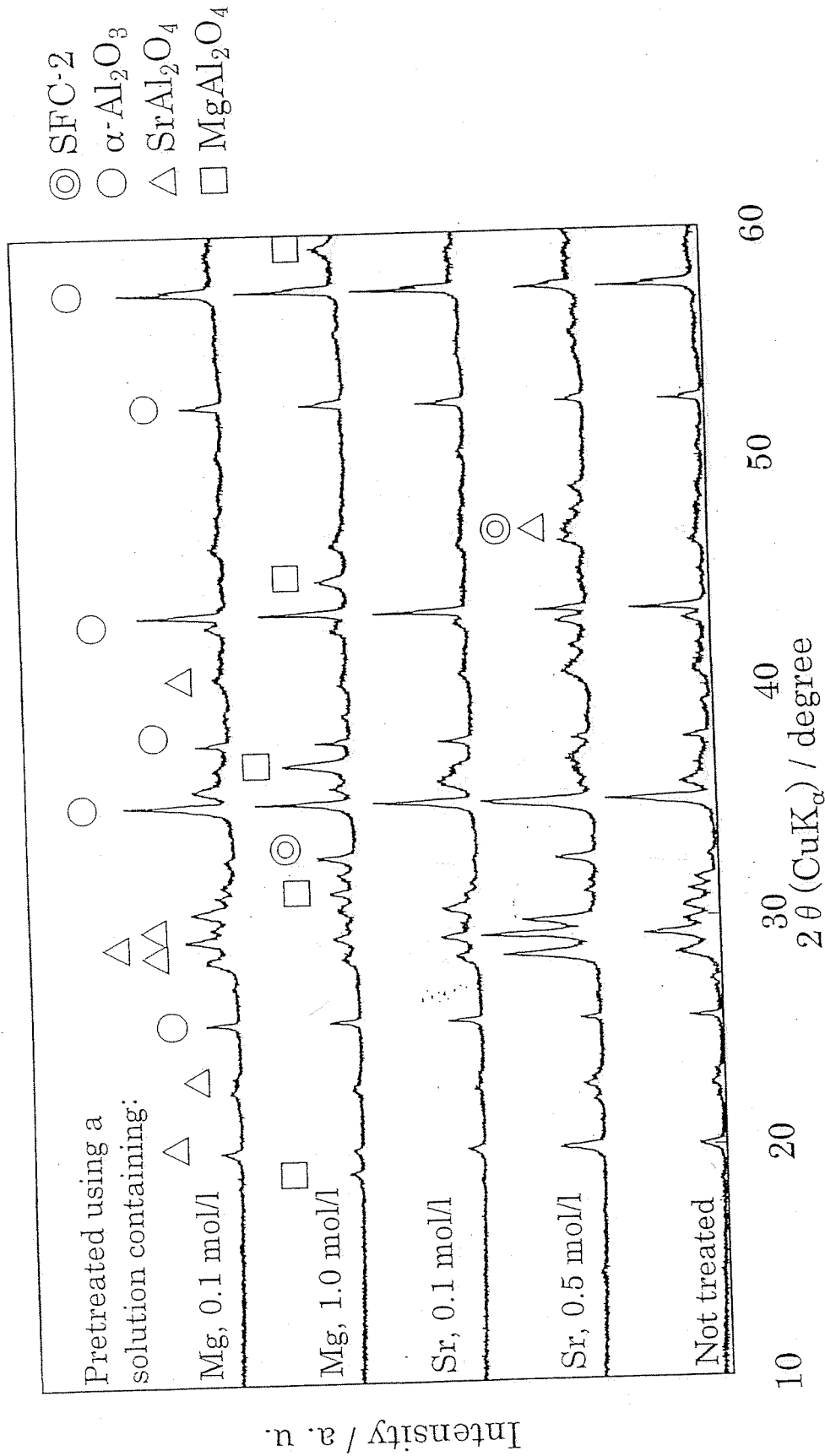


Fig. 6-8 XRD patterns for membranes on pretreated α -alumina substrates prepared by a kneading method. Preparation: once.

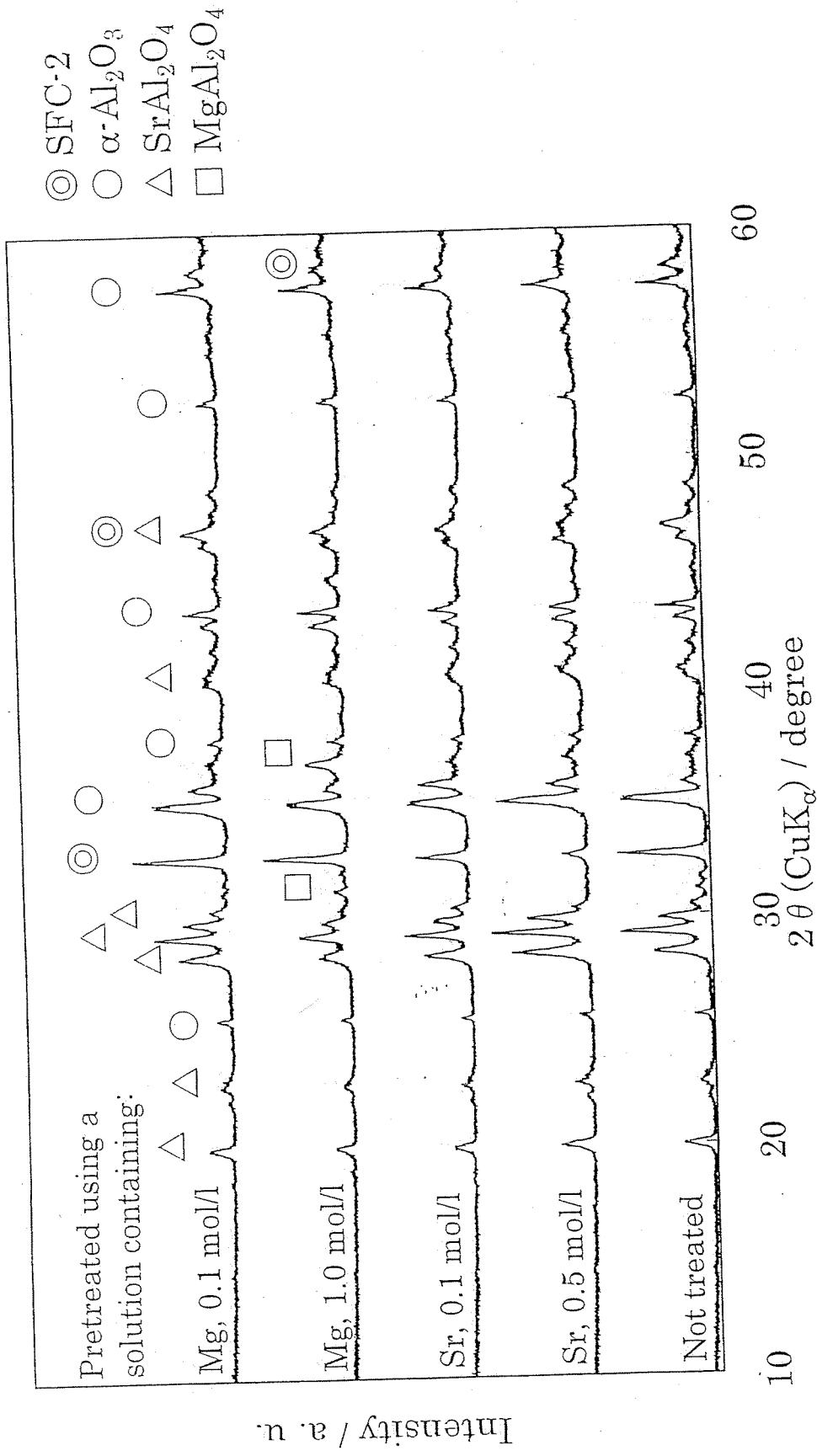


Fig. 6-9 XRD patterns for membranes on pretreated α -alumina substrates prepared by a kneading method. Preparation: twice.

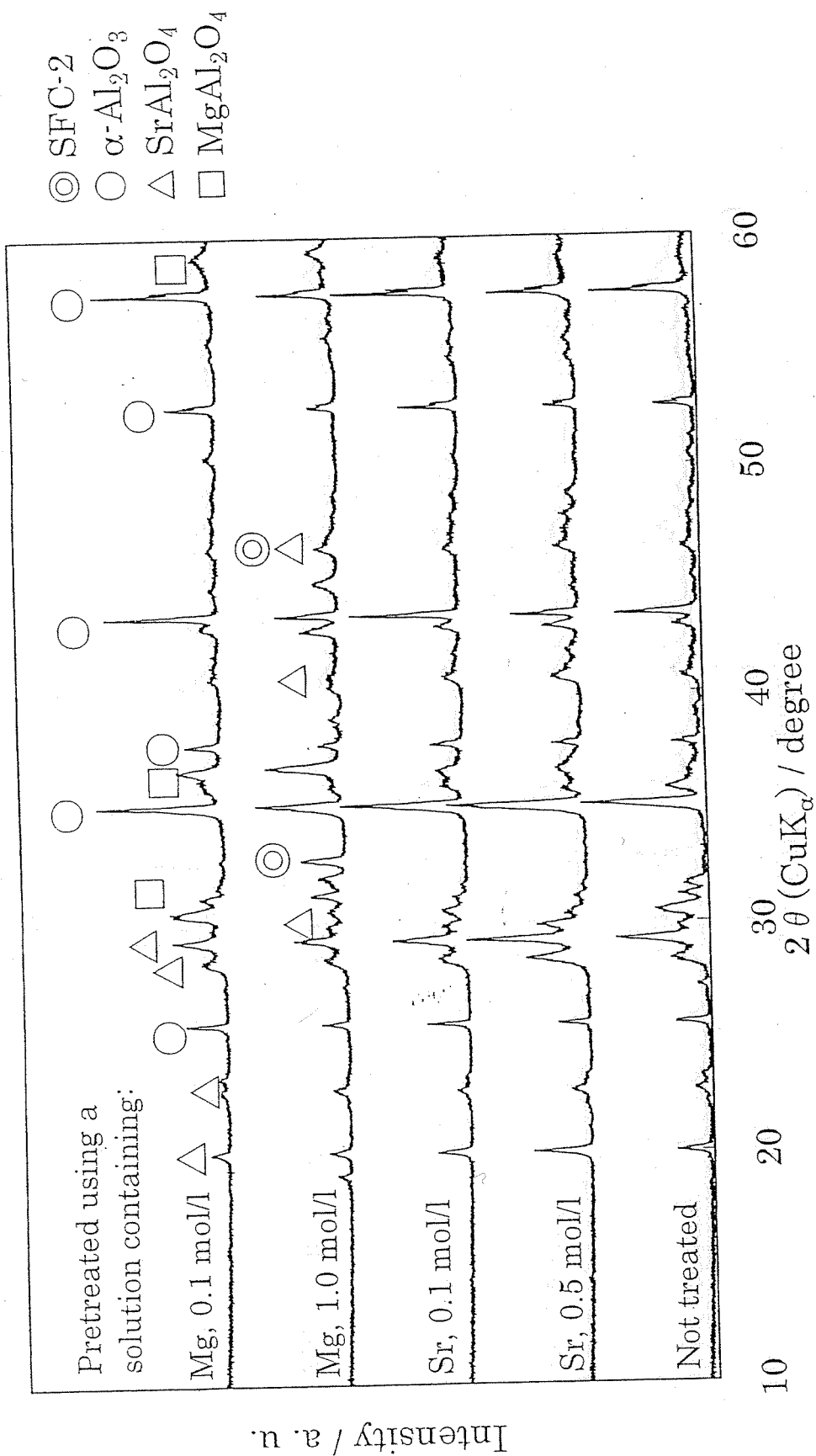


Fig. 6-10 XRD patterns for membranes on pretreated α -alumina substrates prepared by a kneading method. Preparation: once. The membranes were annealed at 900 °C for 24 h.

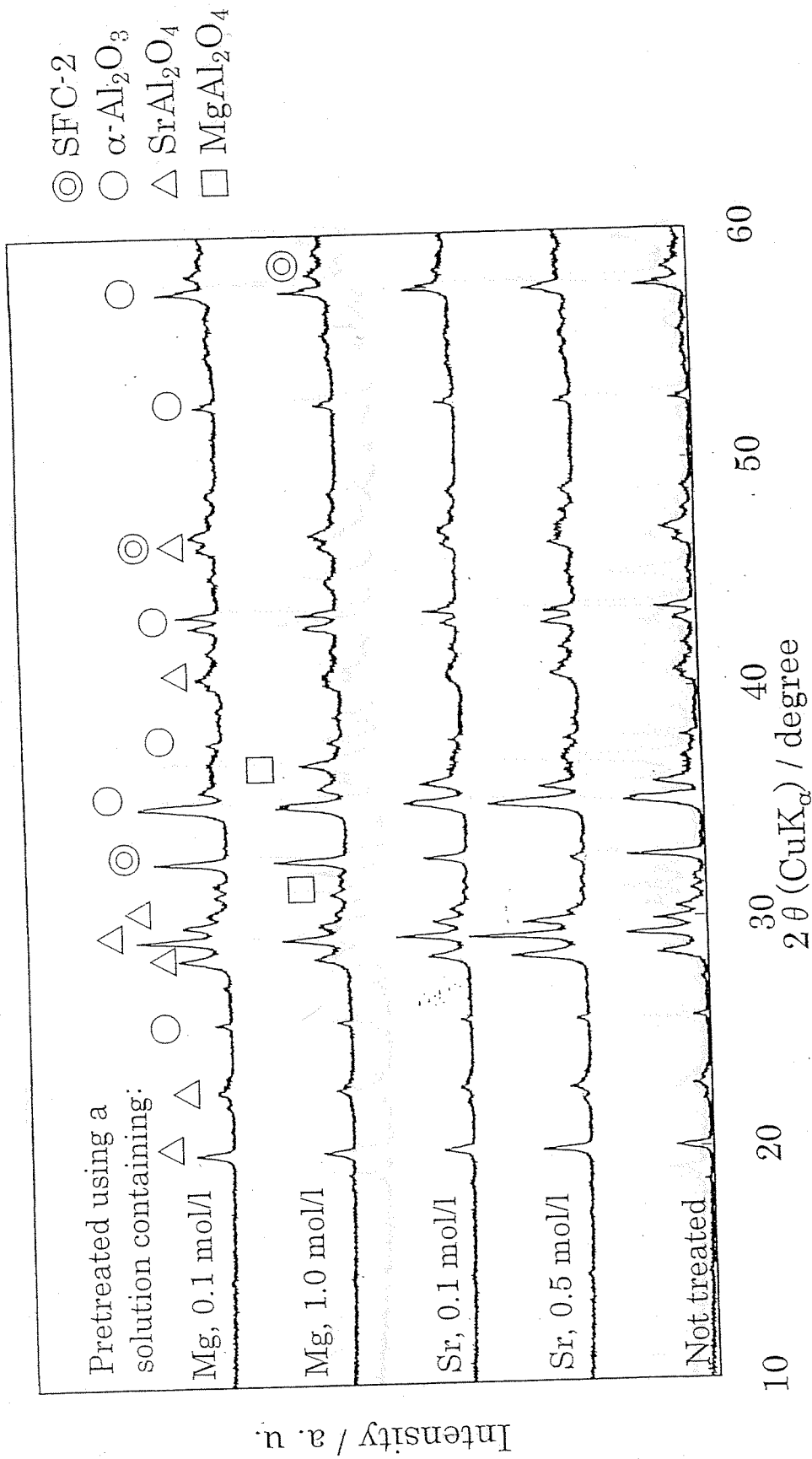


Fig. 6-11 XRD patterns for membranes on pretreated α -alumina substrates prepared by a kneading method. Preparation: twice. The membranes were annealed at 900 °C for 24 h.

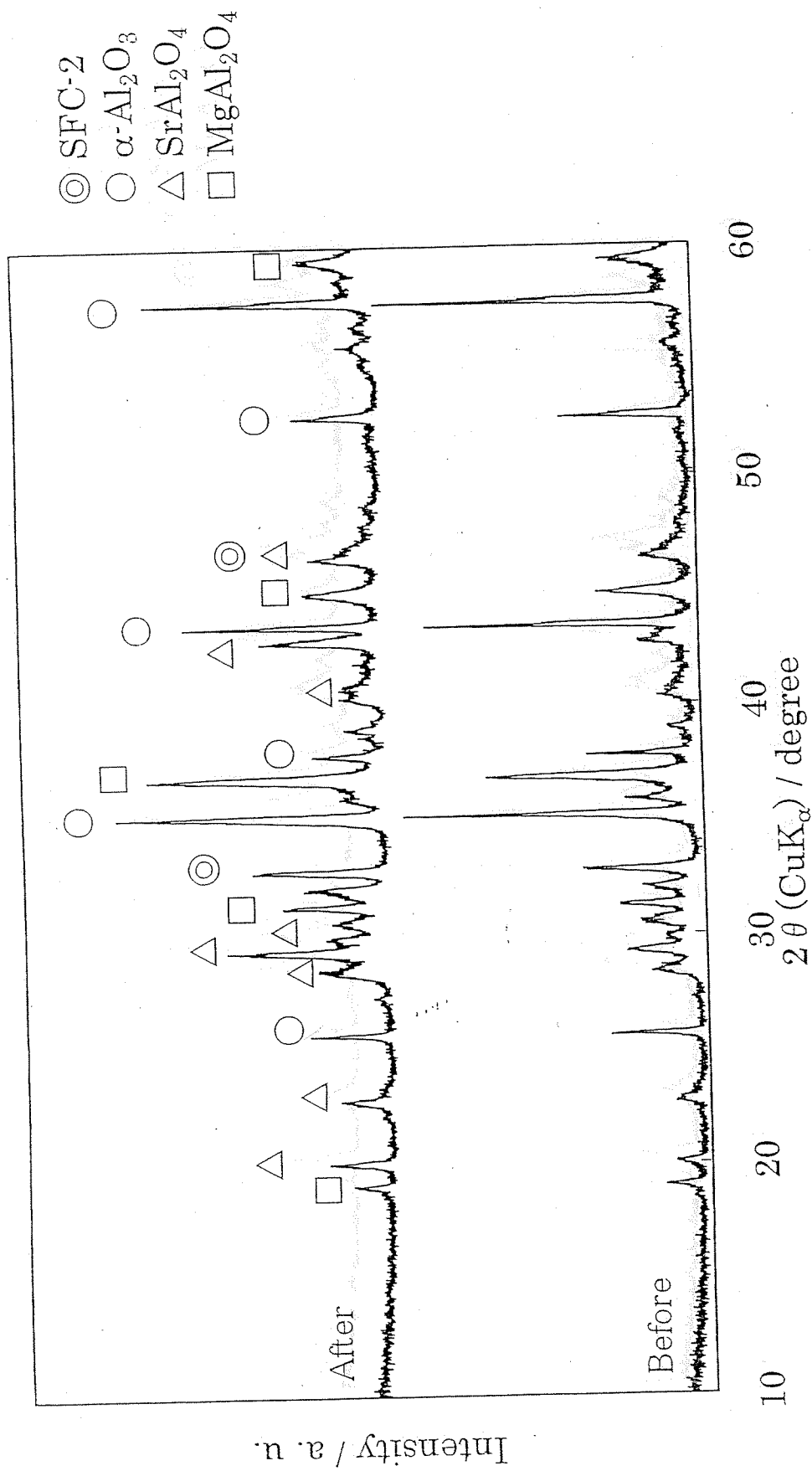


Fig. 6-12 XRD patterns for membrane, prepared by a kneading method using α -alumina substrate pretreated with 1.0 mol/l $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ solution, before and after annealing at 900 °C for 24h. Preparation: once.

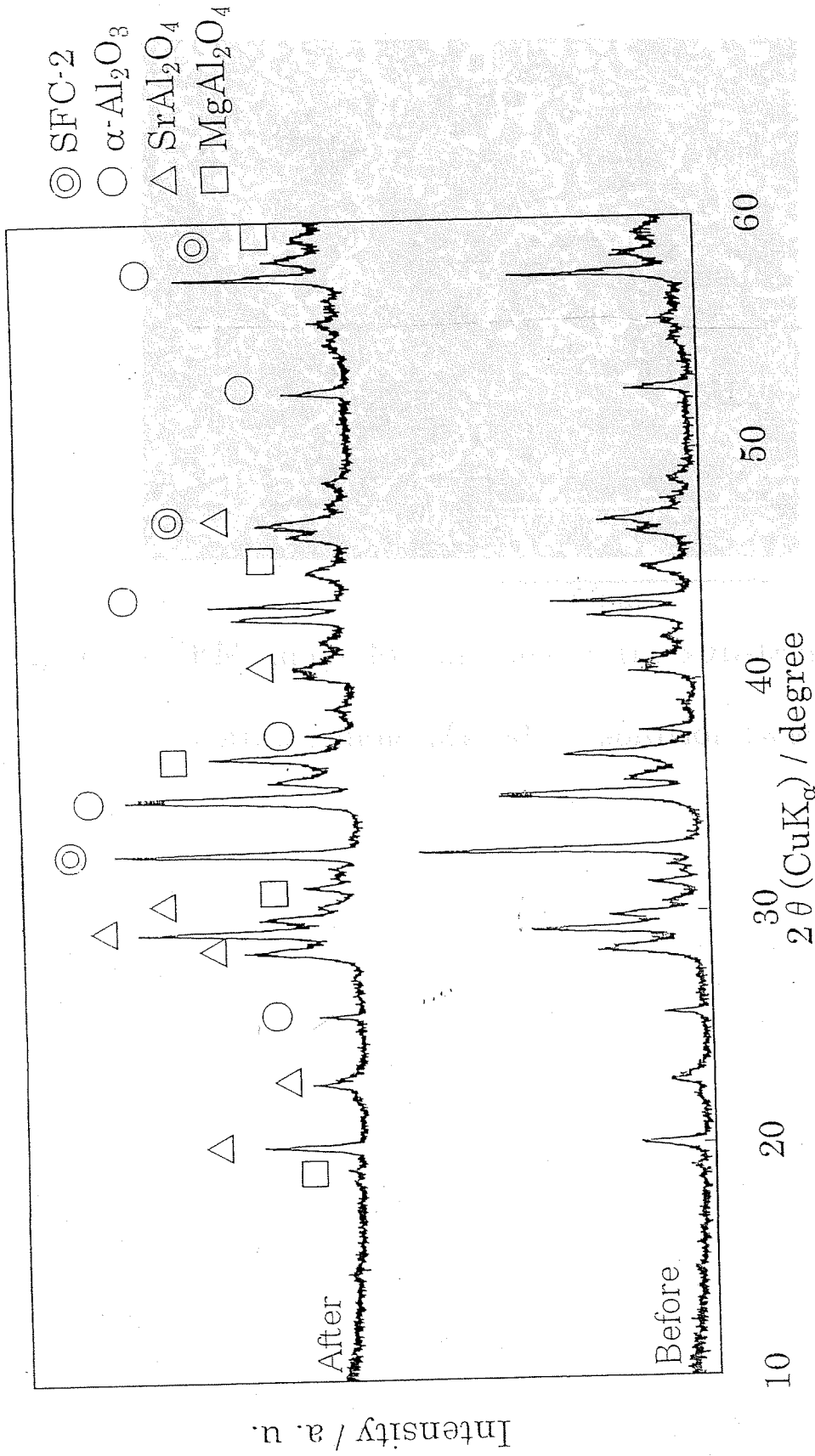
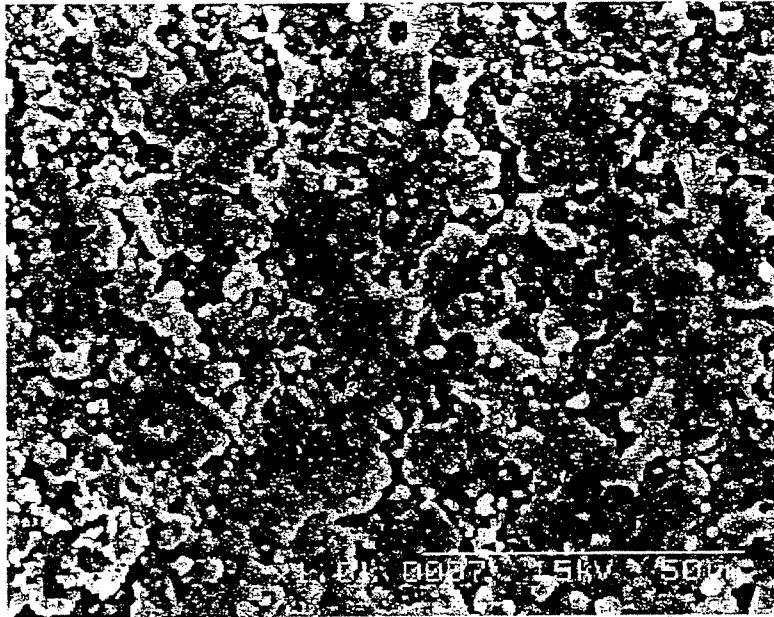


Fig. 6-13 XRD patterns for membrane, prepared by a kneading method using α -alumina substrate pretreated with 1.0 mol/l $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ solution, before and after annealed at 900 °C for 24h. Preparation: twice.



50 μm

Fig. 6-14 SEM image for top view of the substrate treated with 0.1 mol/l $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ solution twice.

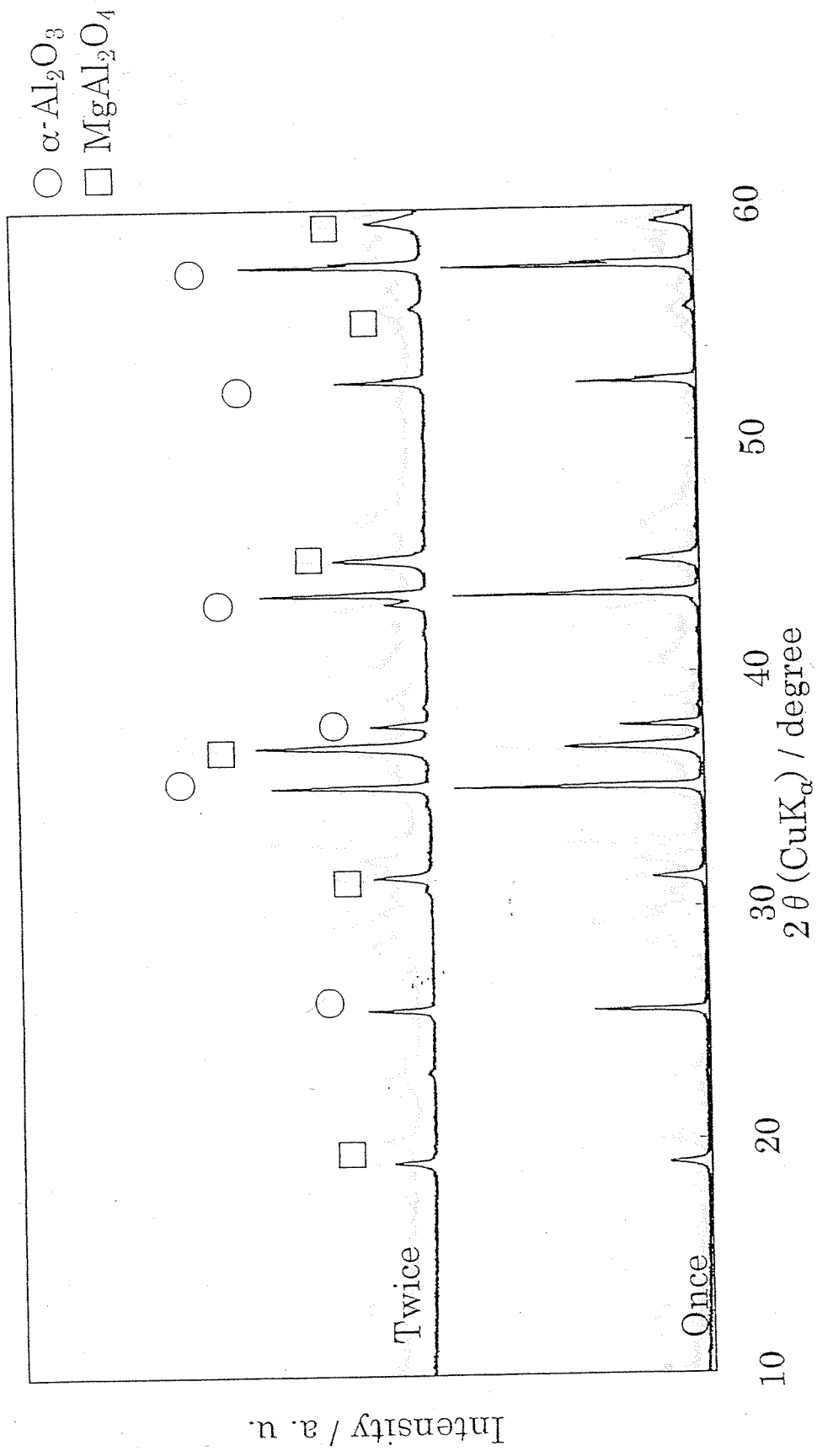


Fig. 6-15 XRD patterns for the α -alumina substrates treated with 1.0 mol/l $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ solution once or twice.

- ⊙ SFC-2
- α -Al₂O₃
- △ SrAl₂O₄
- MgAl₂O₄

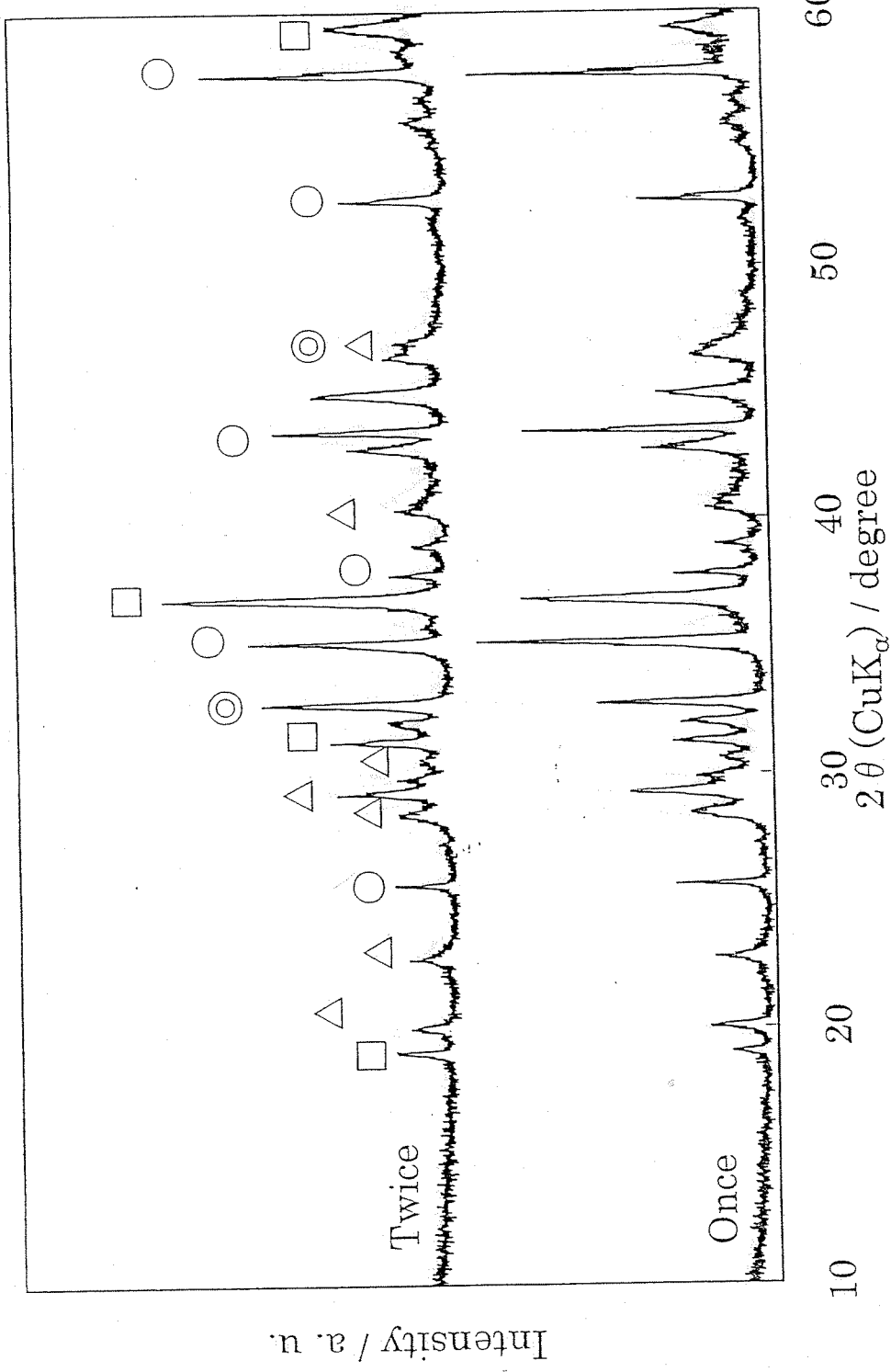


Fig. 6-16 XRD patterns for the membranes prepared by a kneading method with the α -alumina substrate pretreated with 1.0 mol/l Mg(NO₃)₂ solution once or twice. Preparation: once.

- ⊙ SFC-2
- α -Al₂O₃
- △ SrAl₂O₄
- MgAl₂O₄

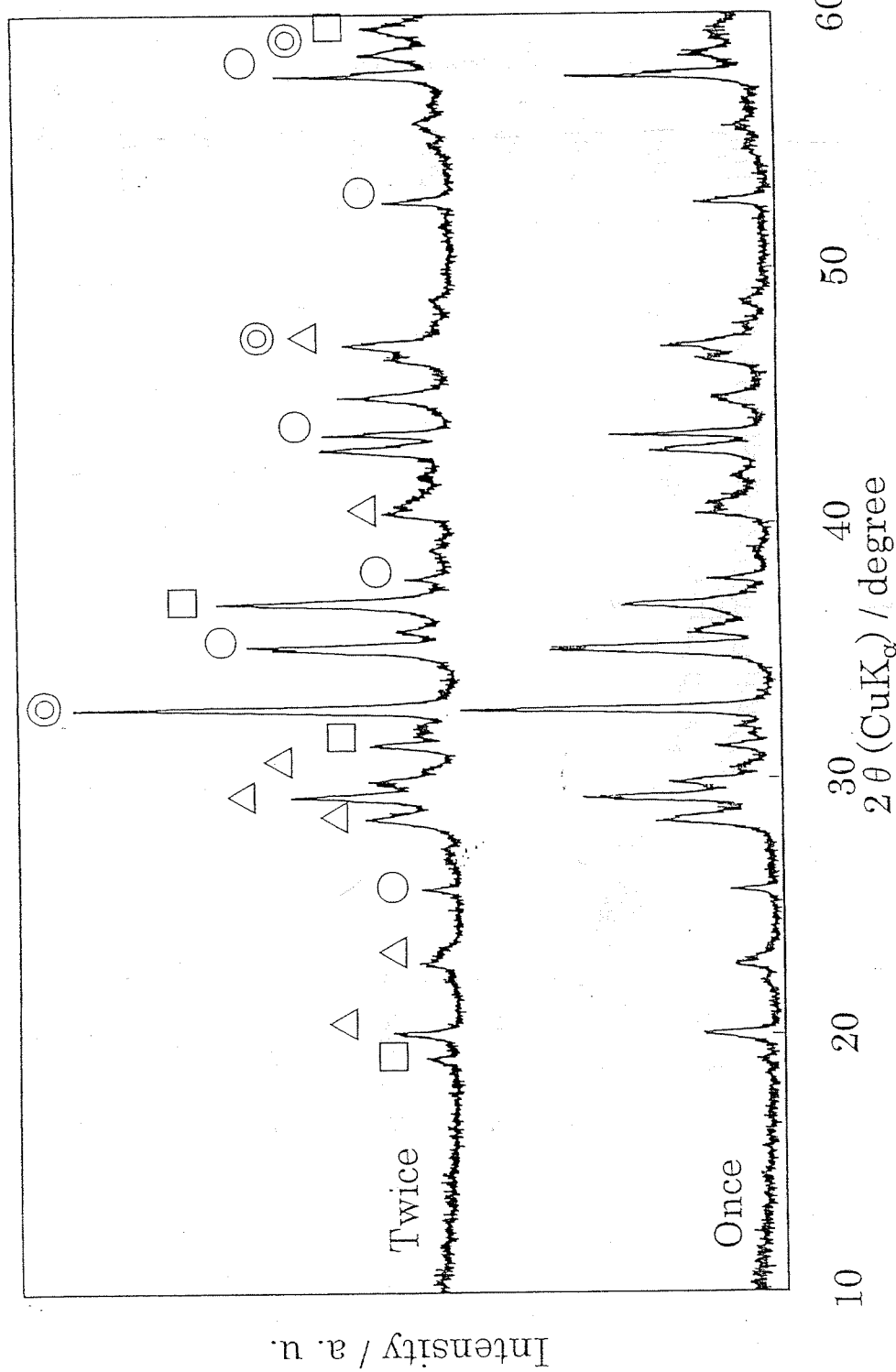


Fig. 6-17 XRD patterns for the membranes prepared by a kneading method with the α -alumina substrates pretreated with 1.0 mol/l Mg(NO₃)₂ solution once or twice. Preparation: twice.

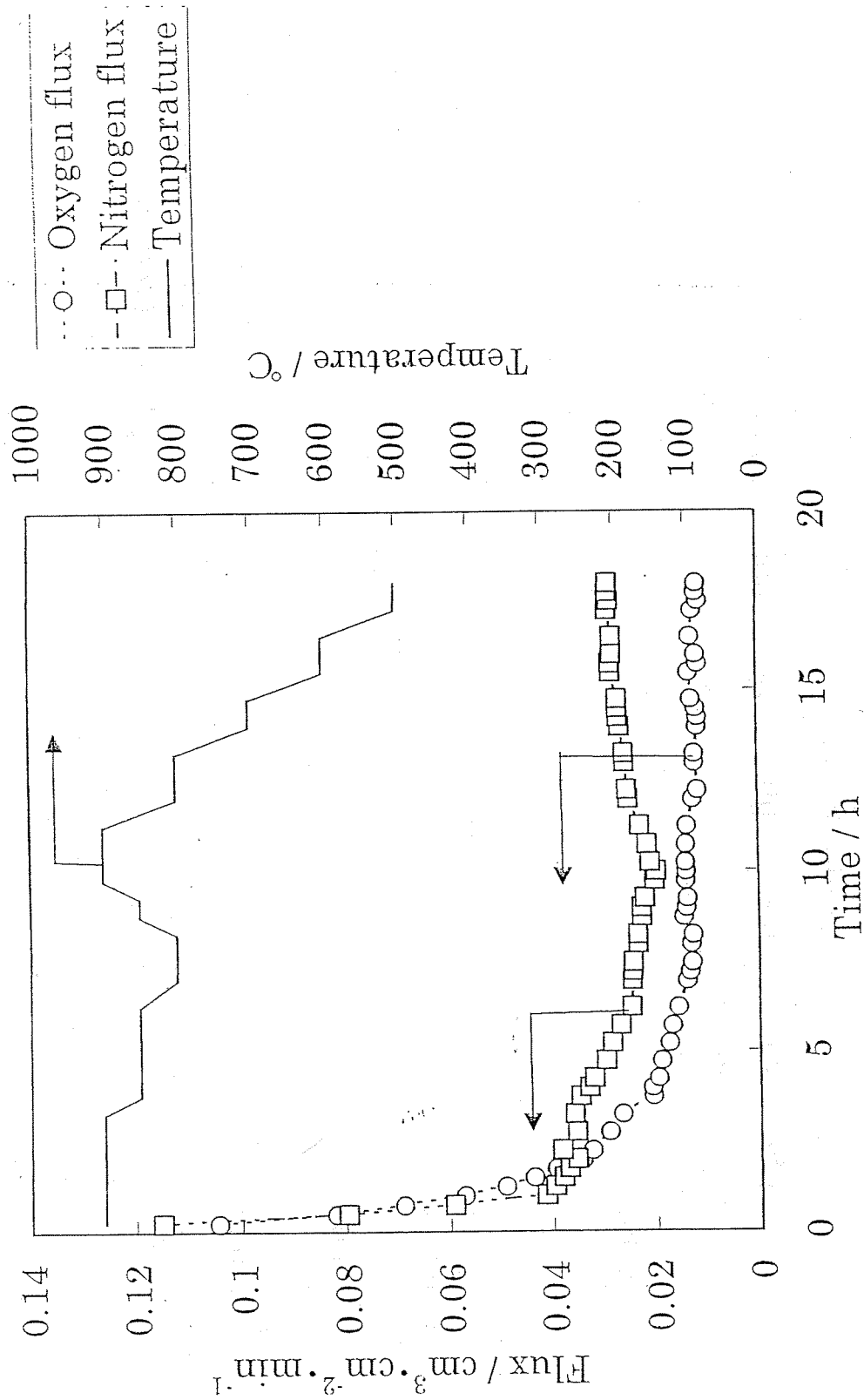


Fig. 6-18 Fluxes through the composite membrane prepared by a kneading method using α -alumina substrate pretreated with 1.0 mol/l $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ solution twice. Pore size of substrate: 1 μm , Preparation: Twice.

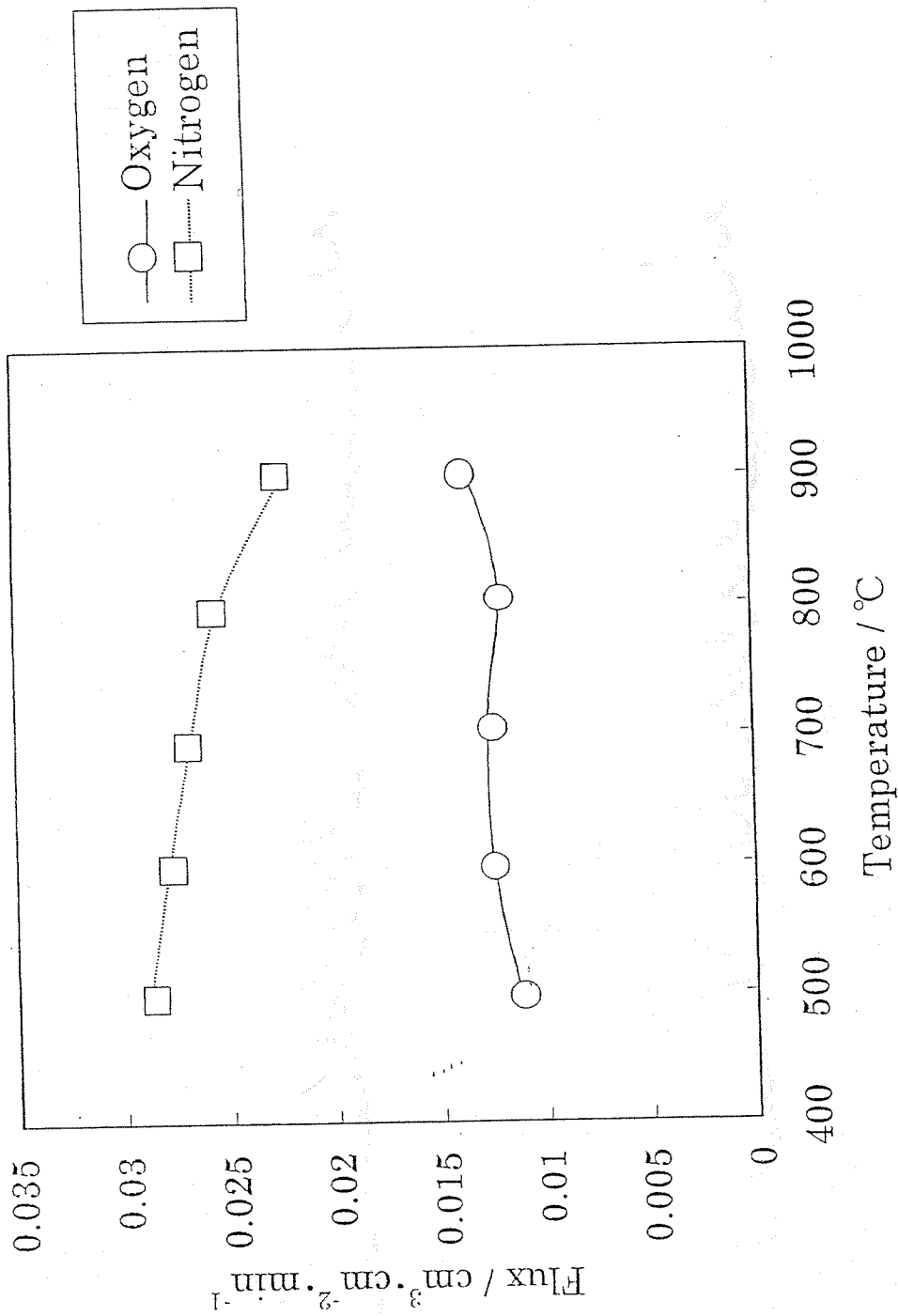


Fig. 6-19 Temperature dependence of fluxes through the composite membrane prepared by a kneading method using α -alumina substrate pretreated with 1.0 mol/l $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ solution twice. Pore size of substrate: 1 μm , Preparation: Twice.

- ⊙ SFC-2
- α - Al_2O_3
- △ SrAl_2O_4
- MgAl_2O_4
- × SiO_2

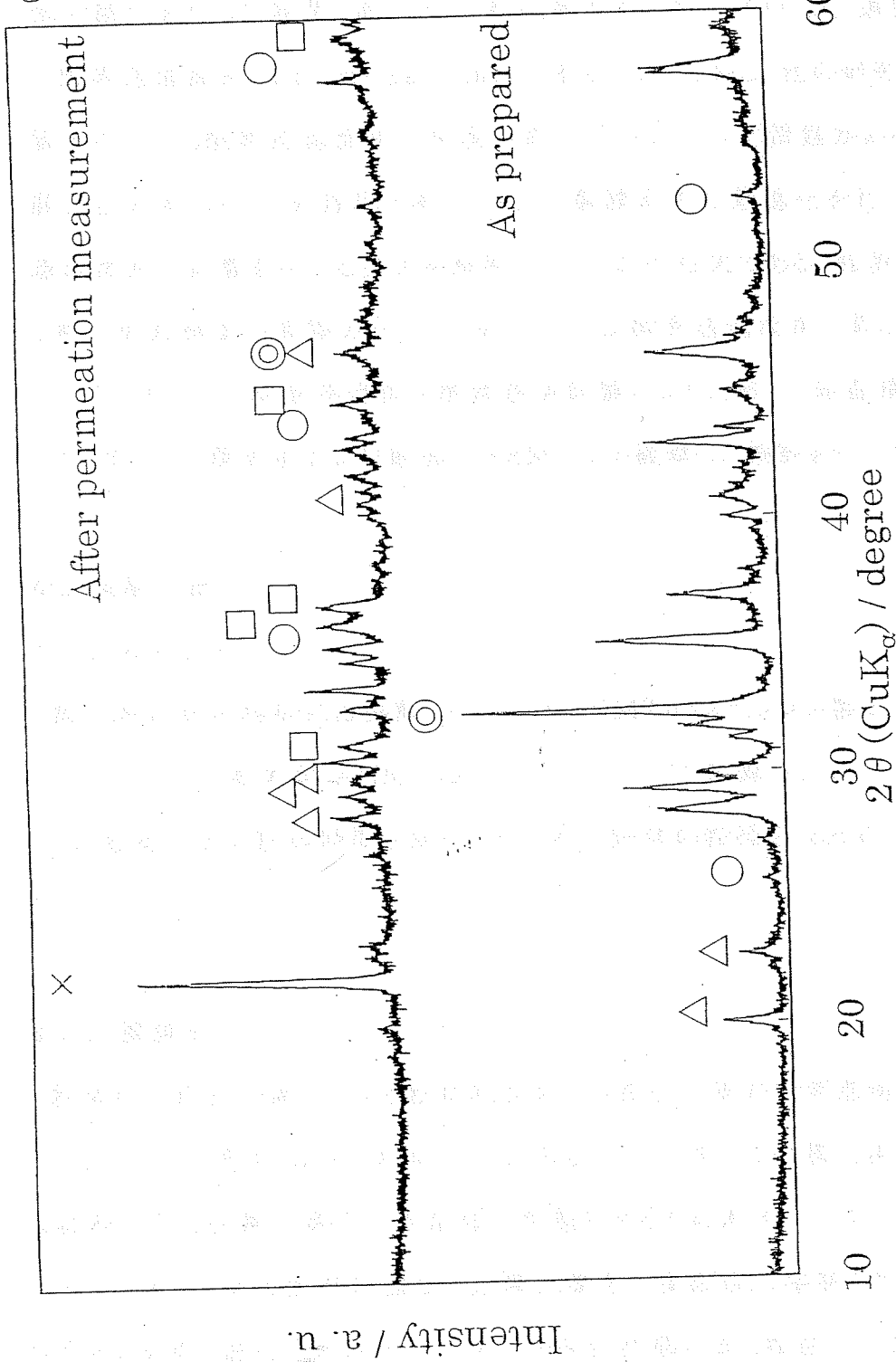


Fig. 6-20 XRD patterns for the membrane, prepared by a kneading method with the α -alumina substrate pretreated with 1.0 mol/l $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ solution twice, as prepared and after permeation measurement. Preparation: twice.

第4章 製法と酸素透過流束

4-1 緒言

Balachandran らが管状の SFC-2 膜と Rh 系部分酸化触媒を用いメタンの部分酸化を行った結果、高いメタン転化率および高い CO、H₂ 選択性と、大きい酸素透過流束 (4.5 cm³·cm⁻²·min⁻¹) を示した。しかし、他の研究者が同じ物質を用いても酸素透過流束の再現が取れていないという問題がある。これは製膜方法が異なることが原因と考えられる。製膜条件の最適化を行うには、酸素透過流束に影響を与える要因を解明することが不可欠である。粒界や粒子径など膜の微細構造が製膜方法により異なることが酸素透過流束の異なる原因ではないかと考えた。酸素透過能を酸素透過試験により比較し、結晶構造を XRD により同定し、膜表面および断面を SEM により観察して検討を行った。

4-2 実験方法

4-2-1 粉砕方法

酸化物粉体の粉砕には振動ミル TI-100(CMT)のステンレス製ボールミルモジュールまたは自動乳鉢 ANM1000(ニッター)のメノウ乳鉢モジュールを用いて行った。粉砕方法と粉砕時間を変化させて得た粉体の粒径を SEM により評価した。

4-2-2 製膜法

粉体の合成法の違いによる粉体粒径および混合状態が酸素透過流束に影響を与えることが考えられる。粉体の合成方法として、多くの金属元素に適用可能な固相反応、金属元素を一度溶媒に溶解させるため原子レベルでの混合状態が良いと考えられる蒸発乾固法、金属元素を一度溶媒に溶解させ、ゲルによりカチオンを取り囲むため原子レベルでの混合状態が良く粒径の小さいものが得

られると考えられる EDTA-クエン酸混合法の 3 種類を選択し、評価した。

4-2-2-1 バインダーを用いた製膜

成型時に膜が割れるまたはひびがはいることが多かったため、バインダーを用いて成型を行った。バインダーにはエチルセルロース(試薬は全て関東化学)を選択した。エチルセルロース 0.1 g をエタノール 20 ml に一旦溶解させた。酸化物粉体 0.6 g に対してこの溶液 2 ml または 4 ml と混合し、メノウ乳鉢中で溶媒であるエタノールを蒸発させることでエチルセルロースと酸化物粉体の均一な混合物を得た。この粉体を用いて製膜を行った。

4-2-2-2 固相反応

原料として Sr:Fe:Co = 1:1:0.5 となるように炭酸ストロンチウム (SrCO_3) 6 mmol (0.8858 g)、酸化鉄 (Fe_2O_3) 3 mmol (0.4791 g)、酸化コバルト (Co_3O_4) 1 mmol (0.2408 g) を自動乳鉢を用いて 2 h 混合および粉砕を行った。マッフル炉中で 850 °C、16 h 焼成した。焼成後、自動乳鉢を用いて 2 h 粉砕した粉体 0.6 g を、タングステンカーバイド製錠剤成型器 (ϕ 14.5 mm) を用いて 594 MPa で 5 min 加圧成型を行い、マッフル炉中で 1150 °C、5 h 焼成して膜を得た。

SrCO ₃	6 mmol	0.8858 g
Fe ₂ O ₃	3 mmol	0.4791 g
Co ₃ O ₄	1 mmol	0.2408 g

↓
Grinding in an auto mortar for 2 h

↓
Calcination at 850 °C for 16 h

↓
Grinding in an auto mortar for 2 h

↓
Pressing into disks at 594 MPa

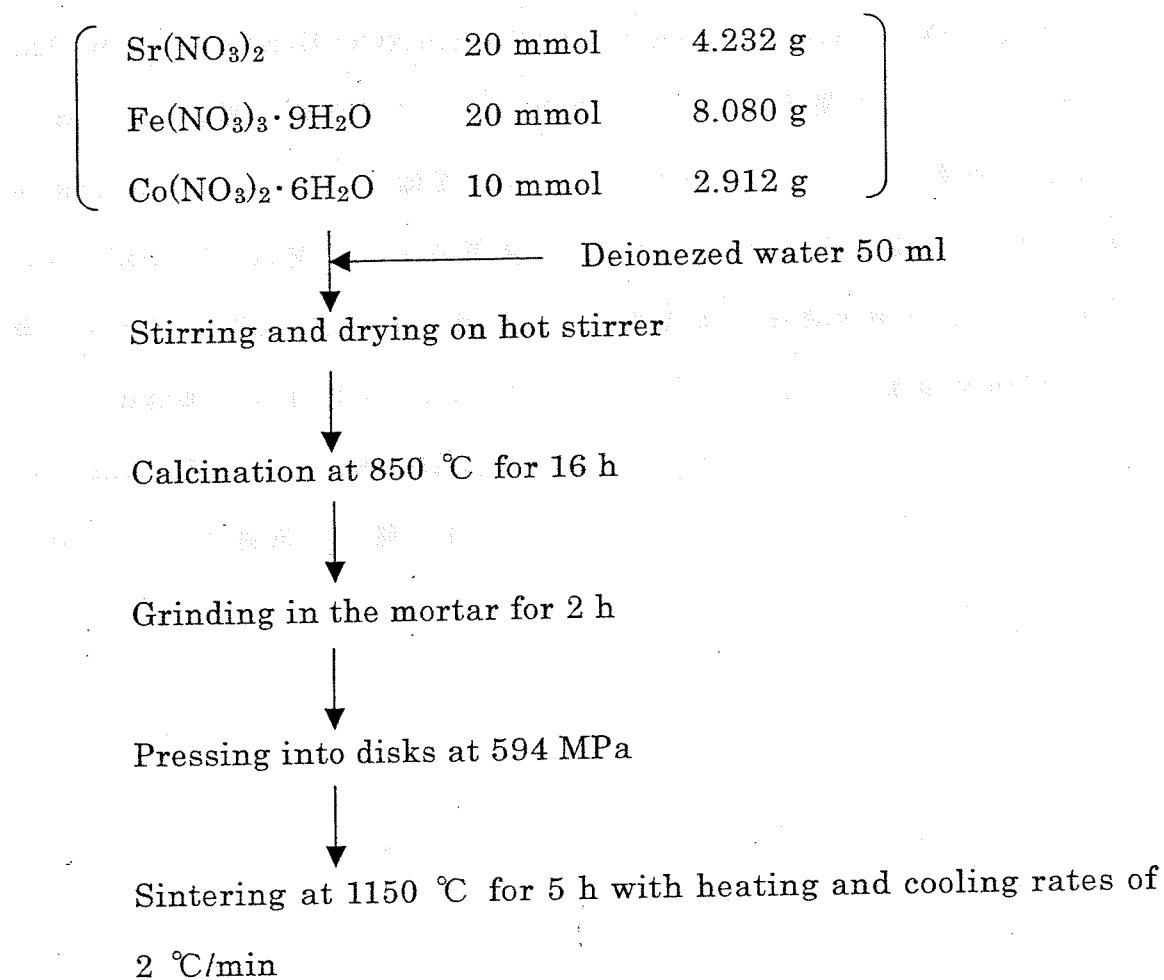
↓
Sintering at 1150 °C for 5 h with heating and cooling rates of 2 °C/min

Scheme. 4-2-1 Membrane fabrication using SFC-2 powder prepared by solid state reaction.

4-2-2-3 蒸発乾固法

原料溶液には Sr:Fe:Co = 1:1:0.5 となるように硝酸ストロンチウム (Sr(NO₃)₂) 20 mmol (4.232 g)、硝酸鉄 (Fe(NO₃)₃·9H₂O) 20 mmol (8.080 g)、硝酸コバルト (Co(NO₃)₂·6H₂O) 10 mmol (2.912 g) を脱イオン水 50 ml に溶解したものを用いた。ホットスターラー上で攪拌しながら沸騰しない程度に加熱し攪拌して水を蒸発させ、マッフル炉中で 850 °C、16 h 焼成した。焼成後、自動乳鉢を用いて 2 g ごとに 2 h 粉碎した粉体 0.6 g を、タングステンカーバイド製錠剤成型器 (φ 14.5 mm) を用いて 594 MPa で 5 min 加圧成型を行い、

マッフル炉中で 1150 °C、5 h 焼成して膜を得た。

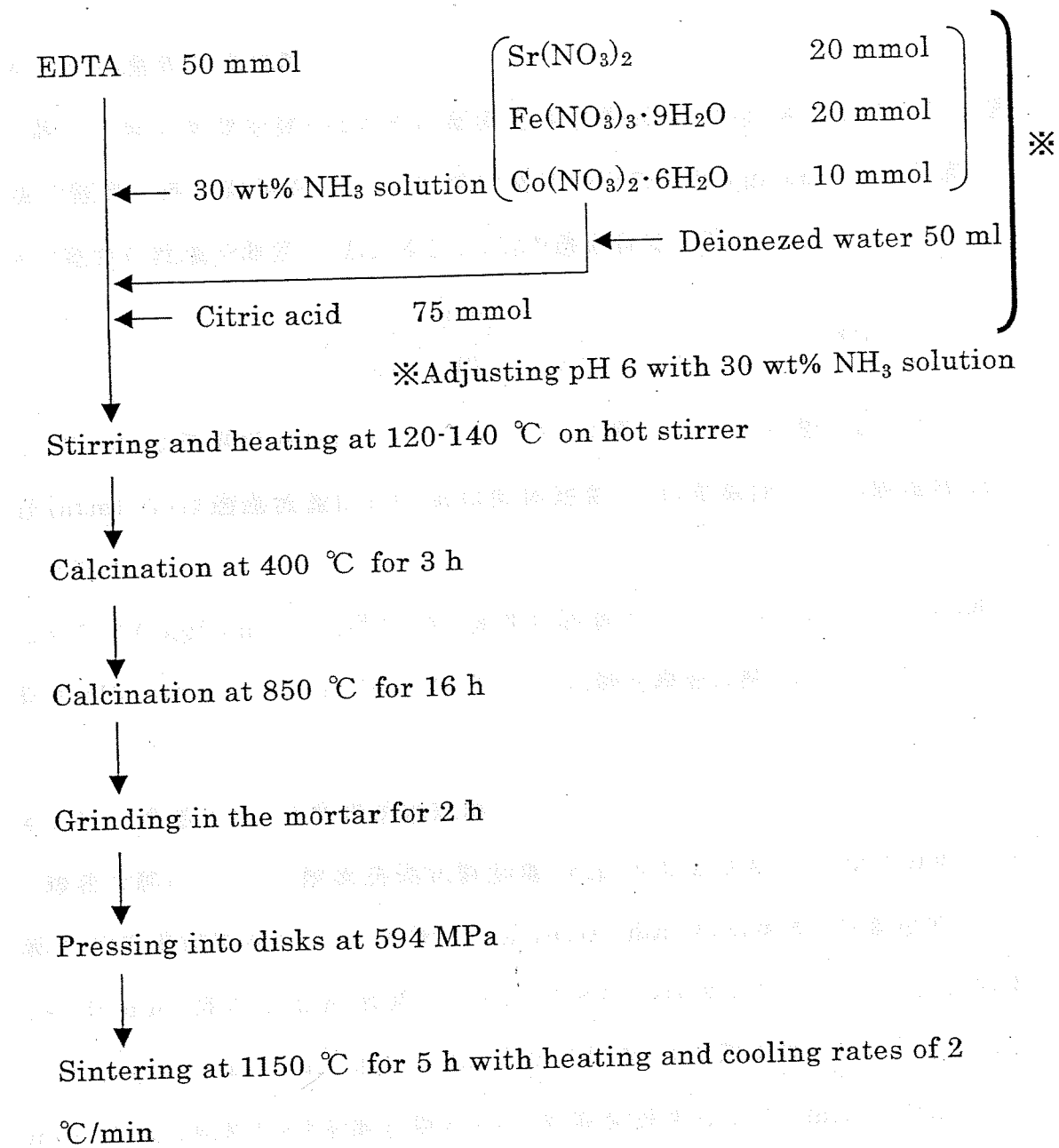


Scheme. 4-2-2 Membrane fabrication using SFC-2 powder prepared by evaporation-to-dryness method.

4-2-2-4 EDTA-クエン酸混合法¹⁾

エチレンジアミン四酢酸 ($[\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]_2$ 以下 EDTA) 50 mmol (14.6125 g) に脱イオン水 20 ml を加え、ホットスターラー上で 80 °C に加熱、攪拌しながらアンモニア水 (30 wt%) を加えて pH=6 に調製した。原料溶液には Sr:Fe:Co=1:1:0.5 となるように硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) 20 mmol (4.232 g)、硝酸鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 20 mmol (8.080

g)、硝酸コバルト($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)10 mmol(2.912 g)を脱イオン水 50 ml に溶解させた。原料溶液と EDTA \cdot NH₃ 溶液と混合し、クエン酸一水和物 ($\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)75 mmol(15.7605 g)を加えて 80 °C に加熱、攪拌した。この操作を行っている間、アンモニア水(30 wt%)を用いて pH=6 に調製した。ホットスターラー上で攪拌しながら 120~140 °C に加熱して水を蒸発させ、マッフル炉中で 400 °C で 3 h 乾燥させた後に 850 °C、16 h 焼成した。焼成後、自動乳鉢を用いて 2 g ごとに 2 h 粉碎した粉体 0.6 g を、タングステンカーバイド製錠剤成型器(ϕ 14.5 mm)を用いて 594 MPa で 5 min 加圧成型を行い、マッフル炉中で 1150 °C、5 h 焼成して膜を得た。



Scheme. 4-2-3 Membrane fabrication using SFC-2 powder prepared by combined citrate-EDTA complexing method.

4-2-3 評価法

酸化物の同定は XRD 測定により行い、膜表面および断面を SEM により観察した。室温における窒素の透過試験により緻密であった膜について、選択的酸素透過能を酸素透過試験装置により評価した。

4-2-3-1 窒素透過試験

膜の欠陥の有無を調べるために窒素透過試験装置 (Fig. 4-2-1) を用いて室温で窒素の透過試験を行った。室温で窒素の圧力 $1.0 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ にて透過してきた窒素の流量を測定し、Eq. 4-2-1 により透過係数を算出した。

$$P = \frac{J_v}{\Delta P} = \frac{P' V_f}{RT} \cdot \frac{1}{A} \cdot \frac{1}{\Delta P} \quad (4-2-1)$$

ここで、 J_v は透過流束 [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]、 ΔP は膜両側の圧力差 [Pa]、 P' は大気圧 [atm]、 V_f は透過流量 [$\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$]、 R は気体定数、 T は室温 [K]、 A は膜面積 [m^2] である。

ΔP を $2.0 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ に上げたとき、窒素の透過がソープフィルムメーターの測定限界 ($P=10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ 程度) 以下の膜を緻密な膜とした。

4-2-3-2 高温における酸素透過試験

緻密な膜について、酸素透過試験装置 (Fig. 4-2-2) を用い、 $750\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で透過試験を行った。外管には $\phi 14\cdot 10 \text{ mm}$ の石英ガラス管を用い、 $\phi 14\cdot 10 \text{ mm}$ 、厚さ 1 mm 程度のパイレックスガラスを用いてシールした。空気側に Air を $150 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 流し、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温した。透過側に He を $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ で流し始めたときを測定開始とし、昇降温速度は $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で $50\text{ }^\circ\text{C}$ ずつ降温して測定を行った。サンプリングは六方バルブを用いて行った。検出には TCD (GC-8A、島津製作所) を用い、充填剤としてモレキュラーシーブ 5A を用いた。

4-2-3-3 XRD 測定

装置には RINT2000 (リガク) を用いた。粉体および膜の表面を 2θ (CuK α) = $10\sim 60\text{ }^\circ$ の範囲で XRD 測定を行い、同定した。結晶子径の算出は

Scherrer 式(Eq.4-2-2)を用いて行った。

$$D_{hkl} = K \cdot \lambda / \beta \cos \theta \quad (4-2-2)$$

ここで D_{hkl} は結晶子の大きさ、 λ は測定 X 線波長[Å]、 β は結晶子の大きさによる回折線の広がり(半価幅)、 θ は回折線のブラッグ角、 K は Scherrer 定数 ($K=0.94$)である。

4-2-3-4 SEM による観察

装置には S-2150(日立)を用いた。膜を破断し、Au スパッタによりコーティングした。表面および断面の表面付近を中心に SEM により観察した。

4-3 実験結果

4-3-1 粉砕

粉砕方法の違いによる粒径分布について振動ミルと自動乳鉢で比較した。蒸発乾固法により合成した $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ 粉体 15 g を振動ミルで 10min、自動乳鉢で 5 min 粉砕し、それぞれの粉体の粒径を SEM により観察した結果を Fig. 4-3-1 に示す。振動ミルで 10 min 粉砕した粉体は粒径が 30 μm 程度の粉体が最も多く 5 μm 以下の粒子も多く観察されたが、100 μm 以上の大きい粉体も観察され粒径分布が広がった。自動乳鉢で 5 min 粉砕した粉体の粒径は 50 μm 程度の粒子が最も多く観察され 100 μm 程度の粒子も見られたが、粒径の小さな粒子はほとんど観察されなかった。粒径分布は自動乳鉢の方が狭く、均一な粒径のものが得られやすいと考えられる。また、振動ミルを用いた場合は 15 g の試料のうち回収できるの粉体は 10 g 程度であり、自動乳鉢を用いた場合の回収量 14 g に比べて非常に少なかった。

粉砕時間が粒径分布に与える影響を検討するために振動ミルは 10 min および 4.5 h(試料量:15 g)、自動乳鉢は 5 min、28 h、36 h および 48 h(試料

量:15 g)の粉体の粒径を SEM により観察した結果をそれぞれ Fig. 4-3-2, 4-3-3 に示す。振動ミルで粉砕時間を長くすると 10 min に比べて粒径が小さくなり、粒径 15 μm 程度の粉体が多く観察され粒径が 5 μm 以下の粒子の割合も増加していたが、粒径分布はばらつきが大きく粒径 100 μm 以上の粒子も確認された。自動乳鉢で粉砕時間を長くすると 28 h でほとんどの粒径が 10 μm 以下になり、確認できた最も大きな粒子でも 50 μm 以下であった。36 h, 48 h とさらに粉砕を行うことで粒径分布は狭くなり、48 h 粉砕を行った粉体は粒径が 5 μm 程度で非常に均一な粒径分布をもっていた。

試料量が粉砕に与える影響を検討するために自動乳鉢を用いて 5 min と 2 h(試料量:2 g)、5 min と 48 h(試料量:15 g)で粉砕を行った粉体の粒径を SEM により観察した結果を Fig. 4-3-4 に示す。試料量 2 g で 2 h 粉砕した場合の粒径は 10 μm 程度であり、粒径分布は試料量 15 g を 28 h 粉砕した場合とよく似ており試料量を少なくすることで粉砕の効果を高めることができた。

振動ミルは多量の試料を一度に粉砕する場合や封入して粉砕するので湿式粉砕に用いるには優れていると考えられるが、収量が少ないため自動乳鉢を用いた方がよいと考えられる。

4-3-2 バインダーの影響

酸化物粉体のみでの成型性があまり良くなかったのでバインダーを入れることによる成型性への効果を検討した。バインダーを入れずに成型した膜と酸化物粉体(蒸発乾固法を用いて合成)0.6 g に対してバインダーを含んだ溶液 2 ml または 4 ml と混合した粉体を用いて成型した膜について比較を行った。バインダーを混合した粉体を用いて製膜し、窒素透過試験を行ったところ緻密な膜を合成することができた。バインダーを用いることで膜の構造が変化しているとバインダーを用いていない膜の結果と比較できないため、SEM による評価を行っ

た。SEM 像を Fig. 4-3-5 に示す。バインダーを用いていない膜の構造とバインダーを含んだ溶液 2 ml を用いた膜の構造が非常に似ていたため、2 つの膜について酸素透過試験を行った結果を Fig. 4-3-6 に示す。900 °C においてバインダーを用いない膜は $3.16 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 、バインダーを含んだ溶液 2 ml を用いた膜は $2.76 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ と比較的近い酸素透過流束を示した。酸素透過流束および膜構造において再現がとれたため、以降の結果はバインダーの影響はないものとして検討を行った。

4-3-3 粉体の合成法の検討

製法による粉体粒径および混合状態が酸素透過流束に影響を与えることが考えられる。各合成法で得られた粉体を自動乳鉢を用いて 2 h 粉碎した粉体の SEM 像を Fig. 4-3-7 に示す。固相反応により得られた粉体の粒径は 10 μm 程度のものが多く観察され、2 μm 程度の小さい粒子も多かったが粒径にばらつきが大きく 100 μm 程度の粒子もあった。蒸発乾固法により得られた粉体の粒径は 10 μm 程度のものが多く観察され、粒径分布は固相反応と比べて狭く小さな粒子が少ないが大きい粒子でも粒径 50 μm 程度であった。EDTA-クエン酸混合法により得られた粉体の粒径は非常に小さく粒子径が 2 μm 程度であった。

また、50 μm 程度の大きい粒子も小さい粒子が凝集した形態をとっていた。また、それぞれの粉体についての XRD パターンを Fig. 4-3-8 に示す。EDTA-クエン酸混合法が最もピーク強度が大きく、蒸発乾固法、固相反応の順にピーク強度は小さくなった。ピークの位置には合成法による違いが現れなかった。

4-3-4 酸素透過試験結果

合成法の異なる粉体を用いて製膜した酸素透過試験結果を Fig. 4-3-9 に示

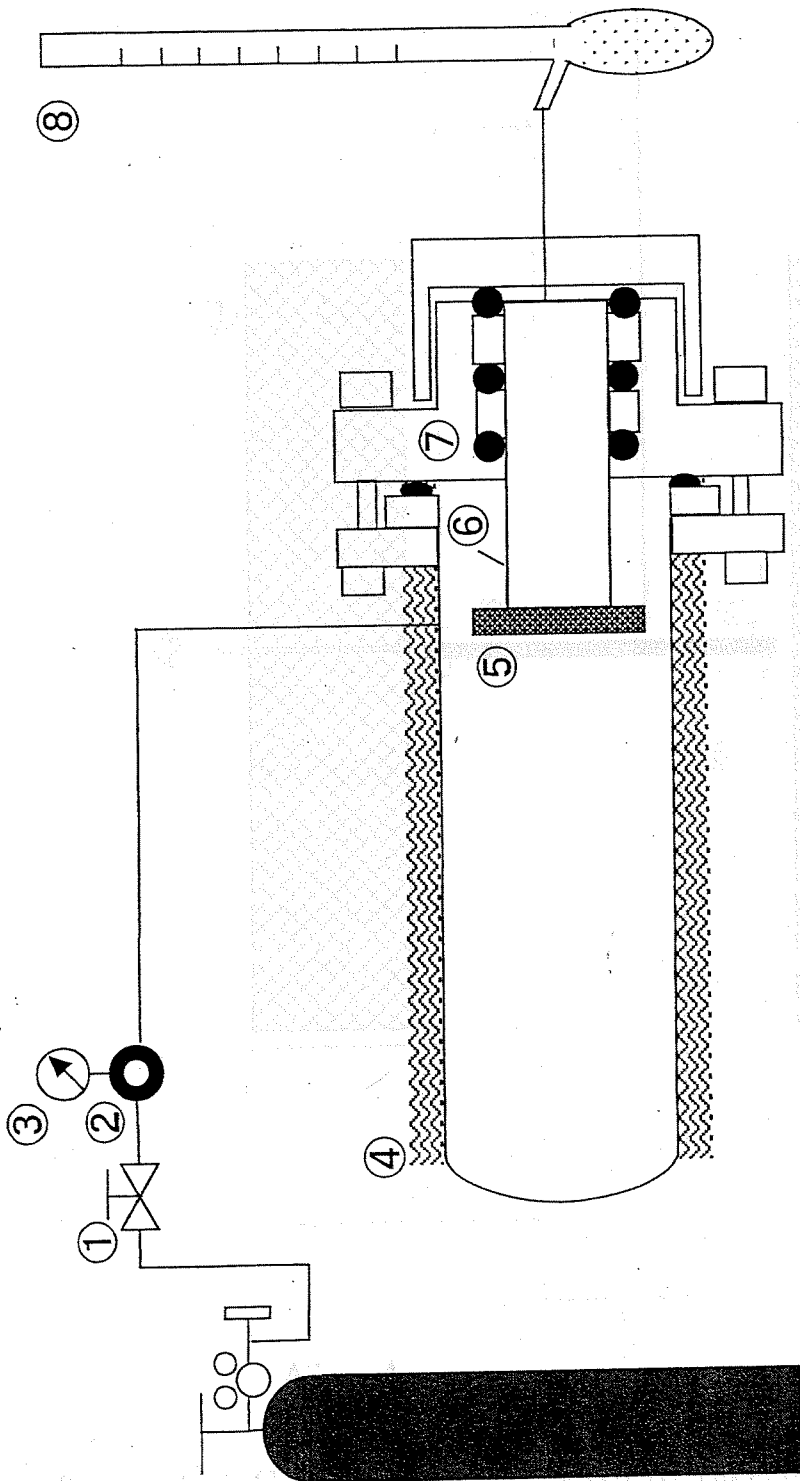
す。900 °Cにおいて固相反応により合成した膜は $1.72 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 、蒸発乾固法により合成した膜は $2.76 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 、EDTA-クエン酸混合法により合成した膜は $5.97 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ の酸素透過流束を示し、EDTA-クエン酸混合法の酸素透過流束がもっとも大きく、粉体の粒径が細かいものほど酸素透過流束が大きな値を示した。酸素透過の活性化エネルギーはそれぞれ $204 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $134 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、酸素透過流束の大きい膜ほど活性化エネルギーは小さかった。酸素透過流束が製法によって異なることが酸素透過試験により示されたので、酸素透過流束が異なる要因を検討するために膜の XRD 測定および SEM 像観察を行った。XRD パターンを Fig. 4-3-10、SEM 像を Fig.4-3-11 に示す。どちらの膜の XRD パターンも文献で報告されている $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ の XRD パターン²⁾に近いものが得られた。Fig. 4-3-10より 40.2° 付近のピークを選択して結晶子径の算出を行った結果を Table 4-3-1 に示す。

4-3-4-1 固相反応と蒸発乾固法により合成した膜の比較

固相反応を用いて合成した膜に比べて蒸発乾固法を用いて合成した膜は XRD のピーク強度が全体的に大きくなっていることから SFC-2 の結晶性が向上していると考えられる。固相反応を用いた膜より蒸発乾固法を用いた膜の方が酸素透過流束が大きな値を示したのは蒸発乾固法を用いた膜の方が結晶性がよく、バルクを拡散する酸素に対する抵抗が少なかったのではないかと考えられる。活性化エネルギーも固相反応を用いた膜より蒸発乾固法を用いた膜の方が小さいことから、酸素の移動にかかるエネルギーが少ないため酸素透過流束が大きい値を示すと考えられる。膜表面の SEM 像よりどちらの膜も粒界が残っており、断面からもあまり違いがみられないためこの結果から判断するのは難しいと考えられる。

4-3-4-2 蒸発乾固法と EDTA-クエン酸混合法により合成した膜の比較

蒸発乾固法を用いて合成した膜に比べて EDTA-クエン酸混合法を用いて合成した膜は結晶子径が大きくなっており、EDTA-クエン酸混合法を用いた膜の方が蒸発乾固法を用いた膜よりシンタリングが進んでいて結晶性がよいため酸素透過流束が大きくなると考えられる。Fig. 4-3-11 より EDTA-クエン酸混合法を用いた膜表面の粒界は Fig. 4-3-7 に示す粉体の粒径より大きいので、粒子同士のシンタリングが進み結晶子径が大きくなったと考えられる。膜断面の SEM 像からも EDTA-クエン酸混合法は粒界がはっきり現れておらず、シンタリングが進んでいることが観察できた。蒸発乾固法を用いた膜より EDTA-クエン酸混合法を用いた膜の方が酸素透過流束が大きな値を示したのは、蒸発乾固法で観察された粒界が酸素透過の抵抗になっていたのではないかと考えられる。活性化エネルギーも蒸発乾固法を用いた膜よりも EDTA-クエン酸混合法を用いた膜の方が小さいことから、EDTA-クエン酸混合法は粒界が少なく酸素の移動にかかるエネルギーが少ないため酸素透過流束が大きい値を示すと考えられる。



N₂

Fig. 4-2-4 Schematic diagram of nitrogen permeation experimental apparatus. ① Stop valve, ② Pressure gauge, ③ Pressure regulator, ④ Glass tube, ⑤ Sample, ⑥ Ribbon heater, ⑦ O ring, ⑧ Soap film meter

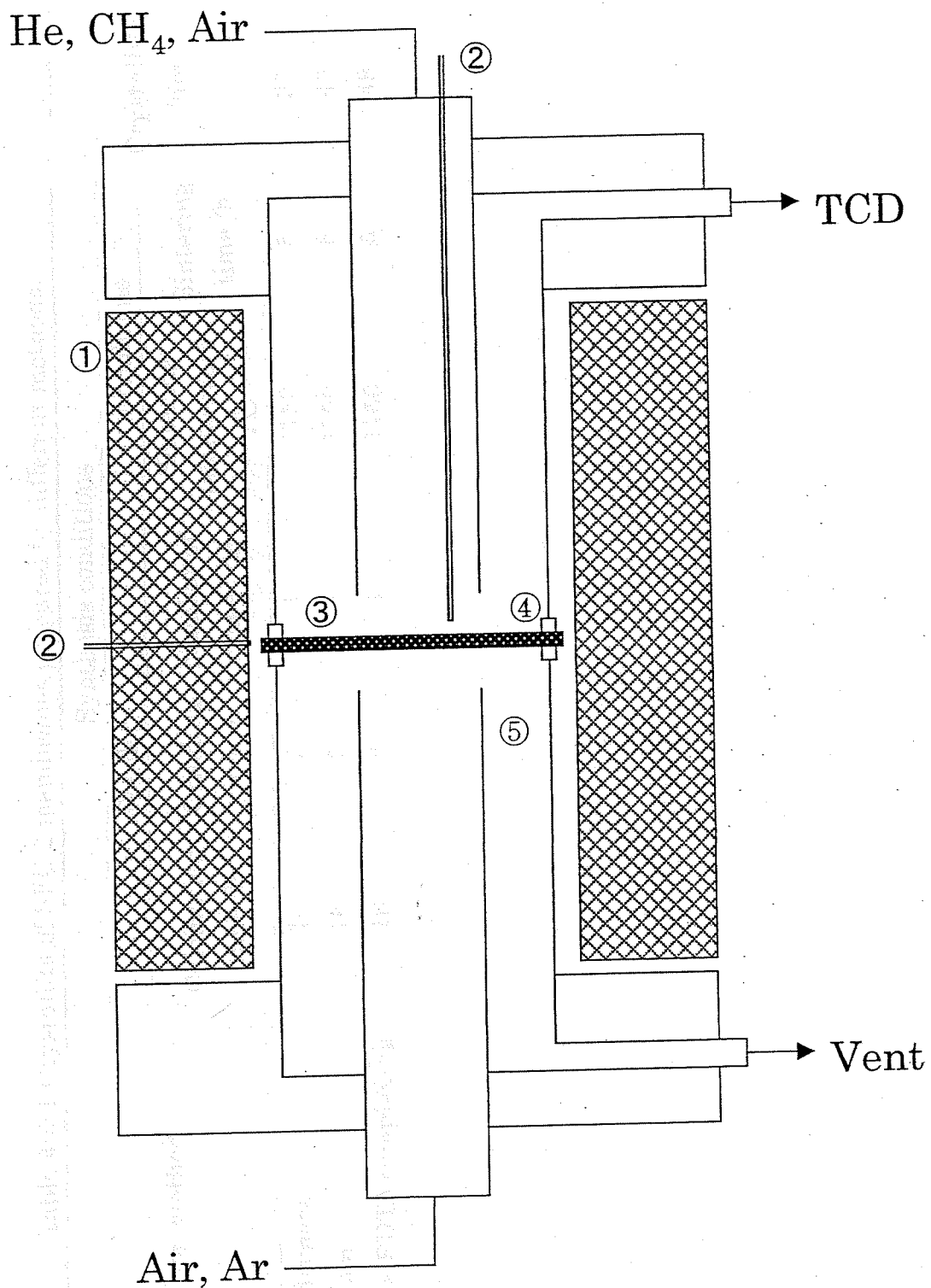
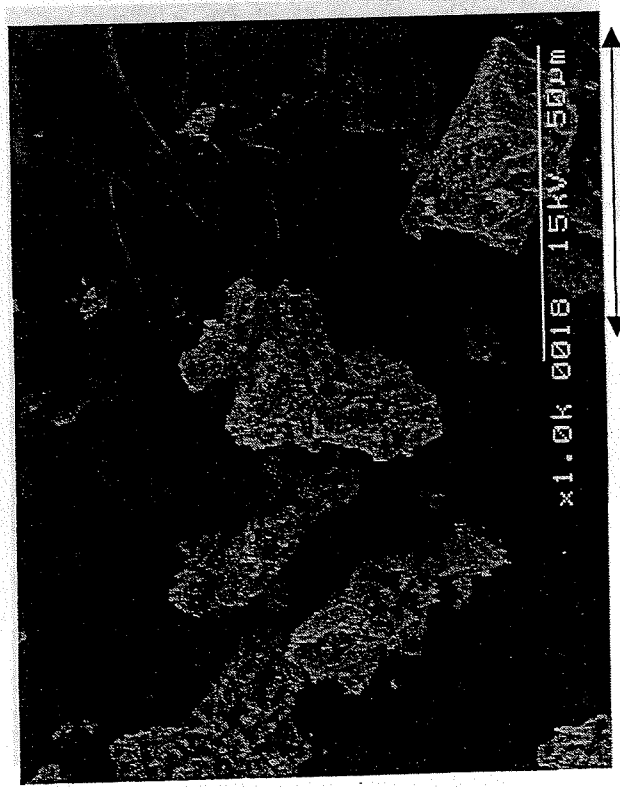


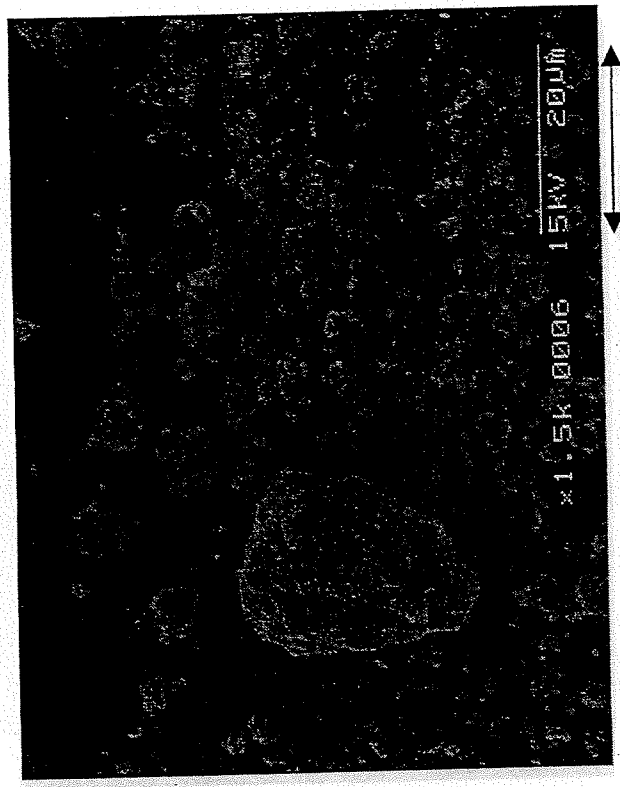
Fig. 4-2-5 Schematic diagram of partial oxidation experimental apparatus. ① Electric furnace, ② Thermocouple, ③ Sample, ④ Glass seal, ⑤ Quartz tube

Table 4-3-1 Crystallite of SFC-2 membranes prepared by different methods.

Preparation method	Synthesis conditions						Crystallite /nm
	Powder			Membrane			
	Calcination time /h	Grinding time /h	Number of repeating	Sintering temperature /°C	Sintering time /h		
Evaporation-to-dryness	16	2	1	1150	5	35	
Solid state reaction	16	2	1	1150	5	43	
Combined citrate-EDTA complexing	16	2	1	1150	5	48	



Grinded with an auto mortar for 5 min



Grinded with vibration mill for 10 min

Fig. 4-3-1 SEM images for SFC-2 powders grinded by different methods.

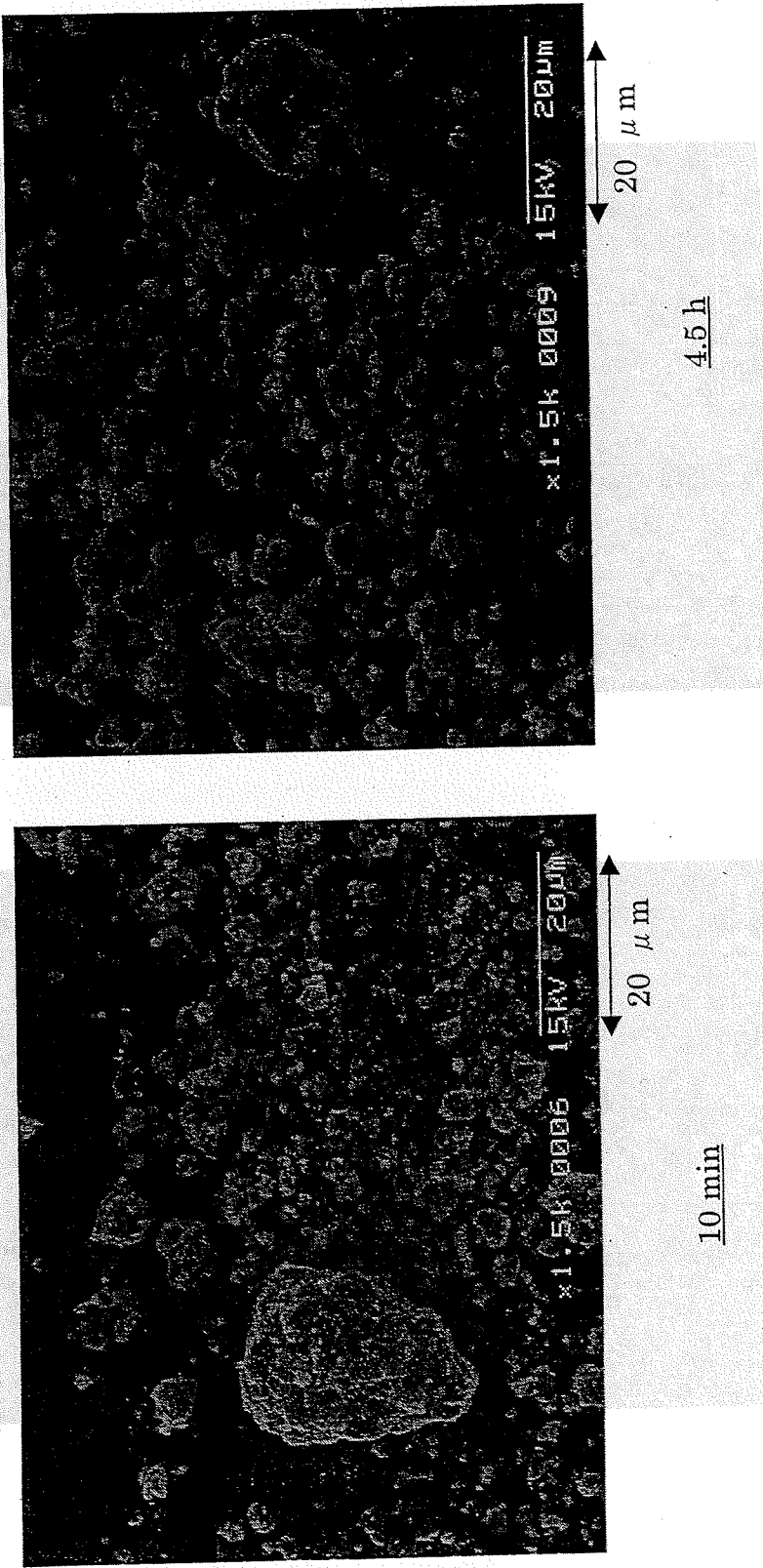
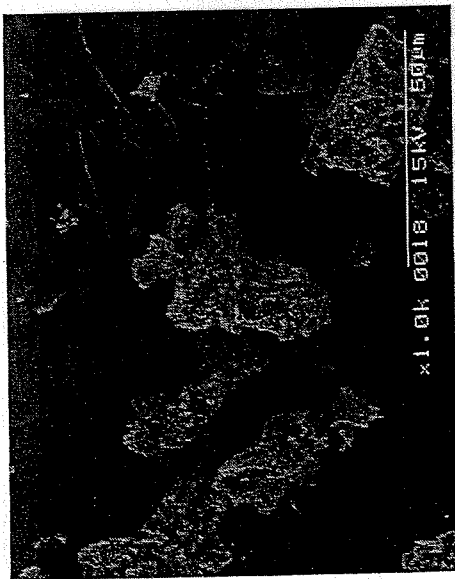
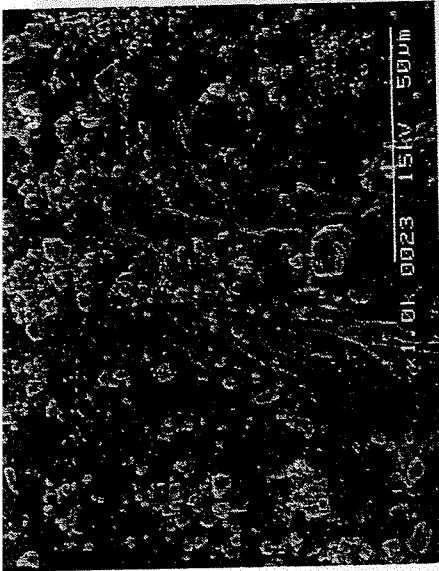


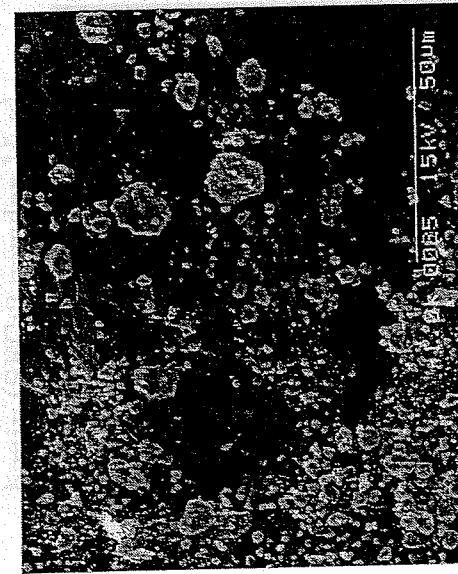
Fig. 4-3-2 SEM images for SFC-2 powders grinded with vibration mill for different time.



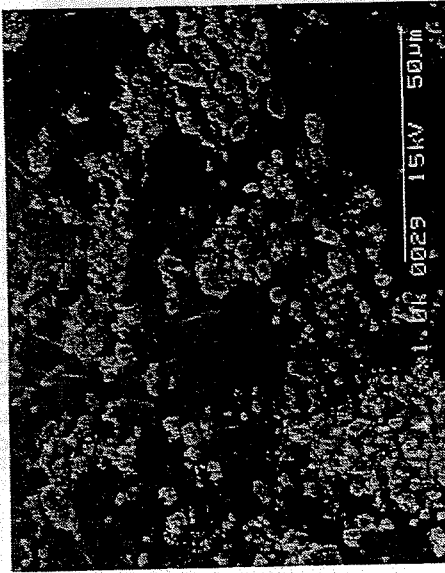
5 min



28 h



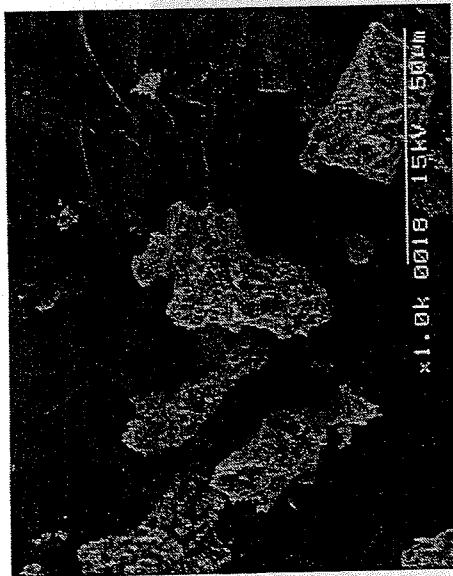
36 h



48 h

50 μm

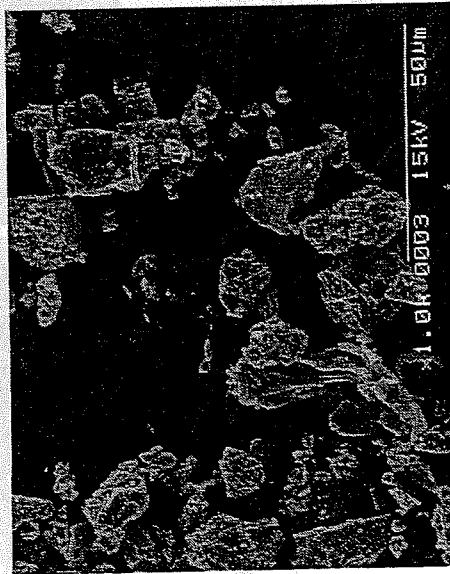
Fig. 4-3-3 SEM images for SFC-2 powders grinded with an auto mortar for different time.



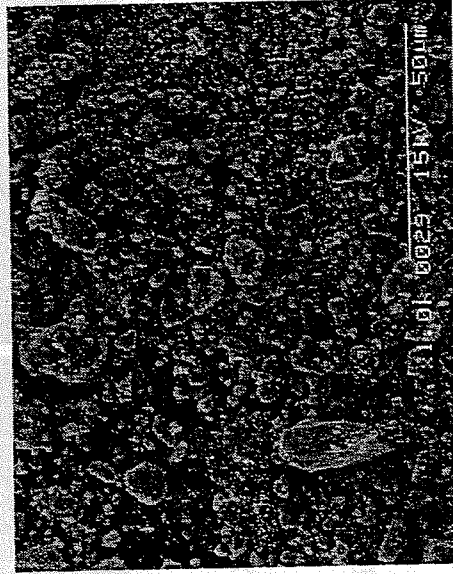
5 min (SFC-2 powder 15 g)



28 h (SFC-2 powder 15 g)



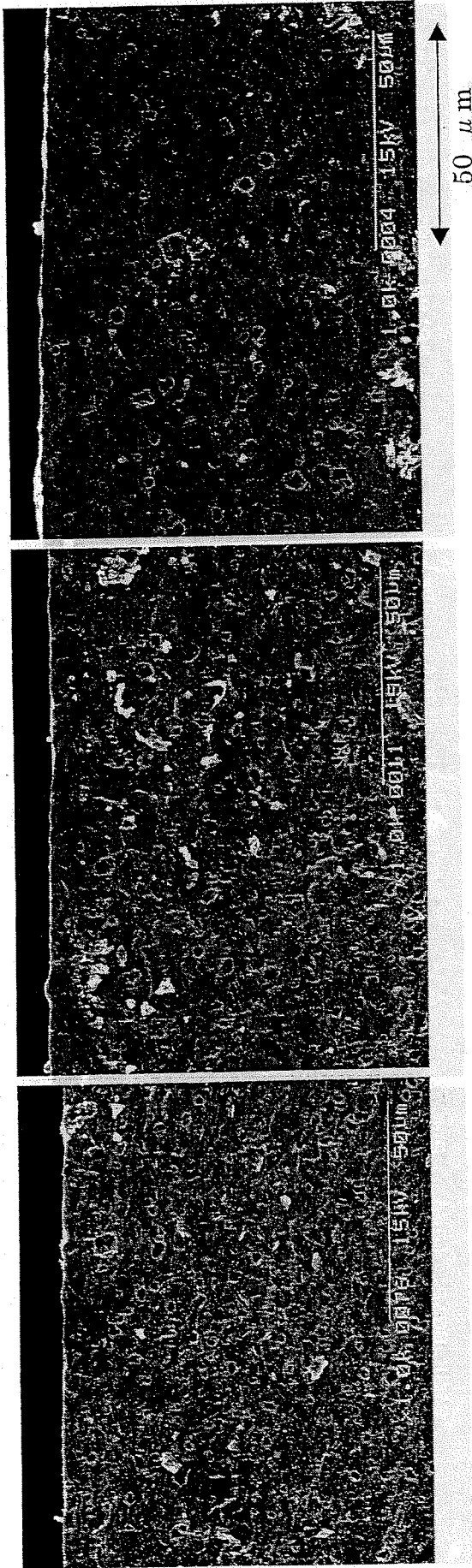
5 min (SFC-2 powder 2 g)



2 h (SFC-2 powder 2 g)

50 μ m

Fig. 4-3-4 SEM images for SFC-2 powders grinded with an auto mortar for different quantity.



SFC-2 powder /binder
 =0.6 g /4 ml

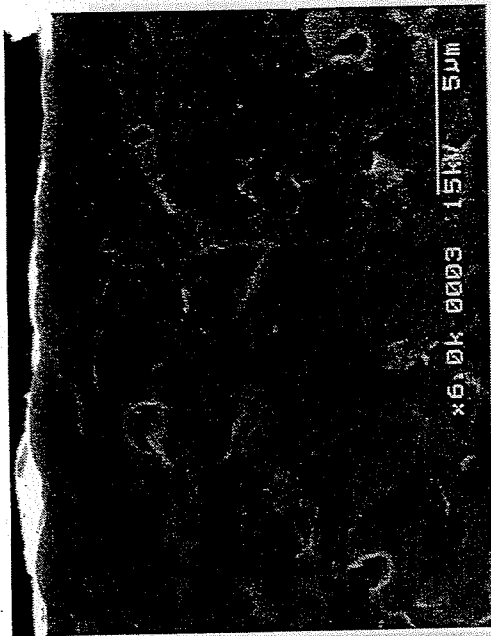
SFC-2 powder /binder
 =0.6 g /4 ml

SFC-2 powder: 0.6 g

50 μ m

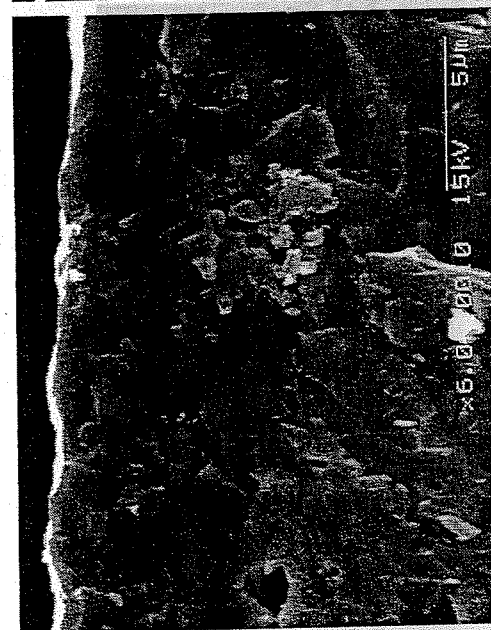
Cross sectional view

Fig. 4-3-5 SEM images for SFC-2 membranes prepared with different amounts of binder. (1)



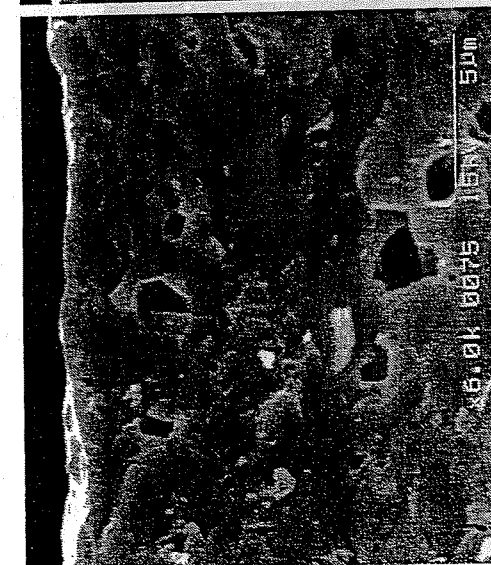
5 μ m

SFC-2 powder: 0.6 g



SFC-2 powder /binder

=0.6 g /4 ml

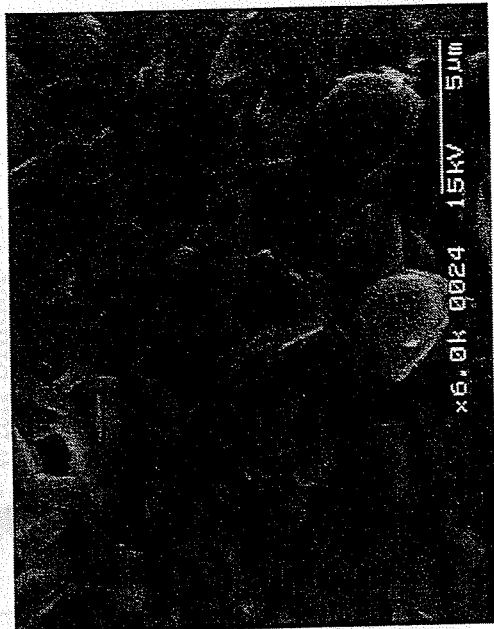


SFC-2 powder /binder

=0.6 g /4 ml

Cross sectional view

Fig. 4-3-5 SEM images for SFC-2 membranes prepared with different amounts of binder. (2)

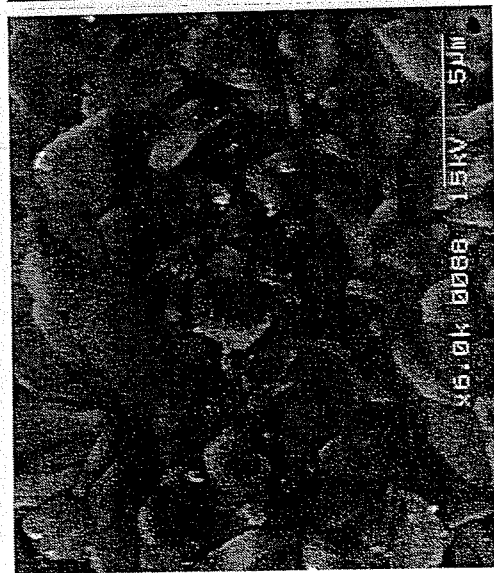


SFC-2 powder /binder
=0.6 g /4 ml

Top view



SFC-2 powder /binder
=0.6 g /4 ml



SFC-2 powder /binder
=0.6 g /4 ml

Fig. 4-3-5 SEM images for SFC-2 membranes prepared with different amounts of binder. (3)

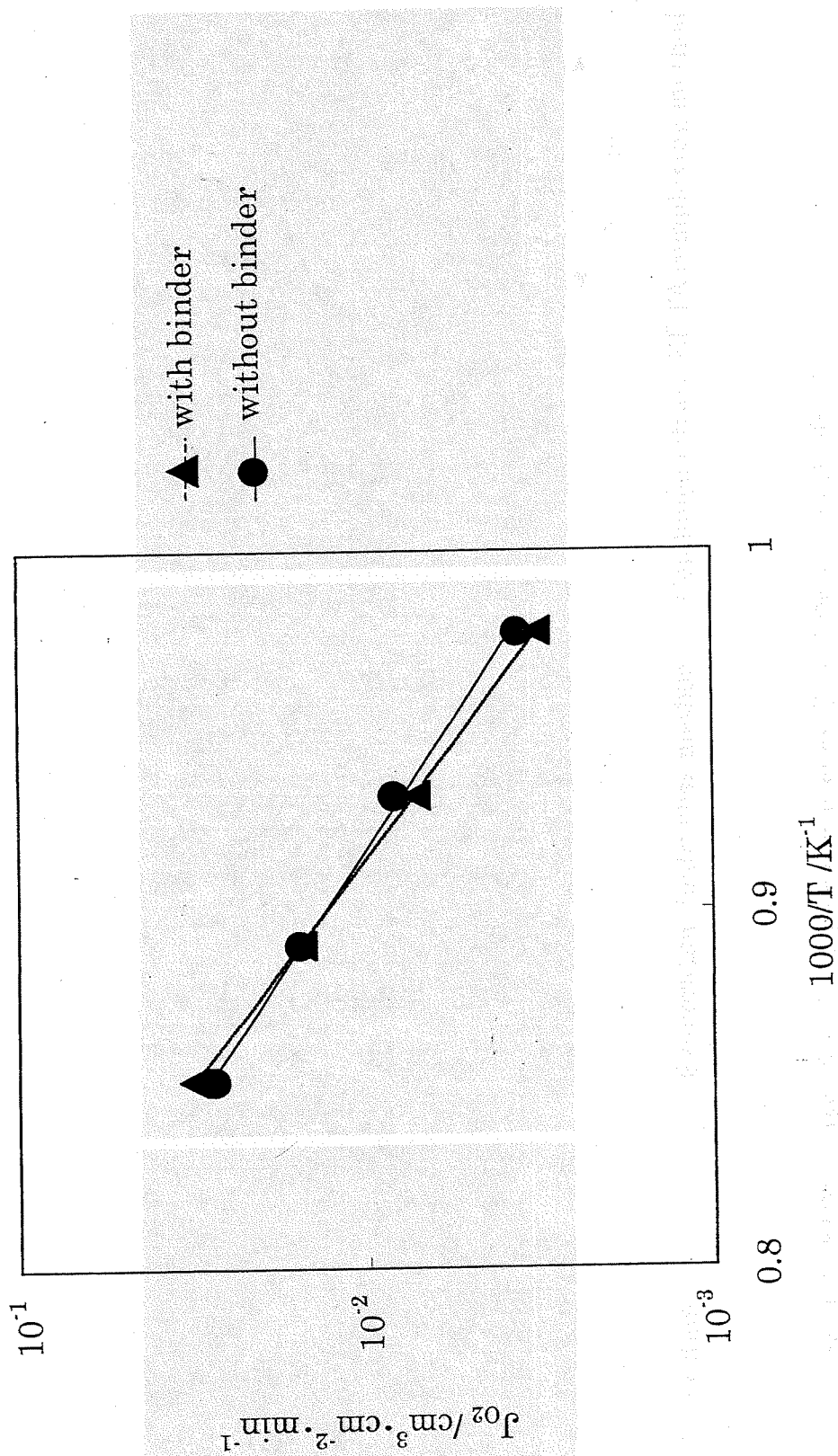
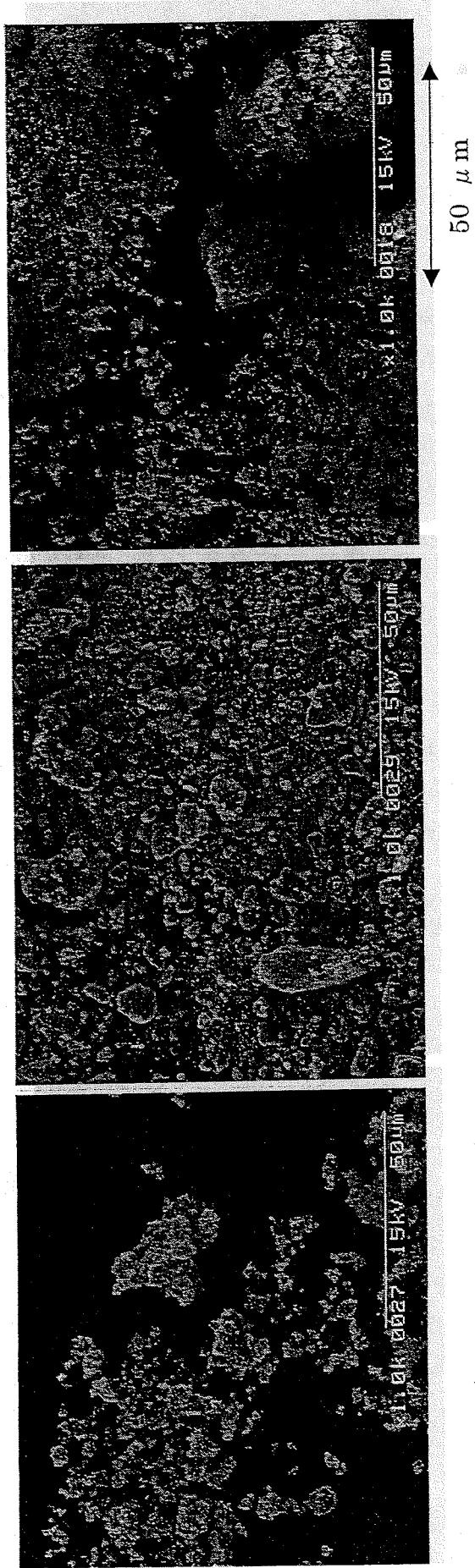


Fig. 4-3-6 Temperature dependency of oxygen permeation fluxes for SFC-2 membranes prepared with and without binder.

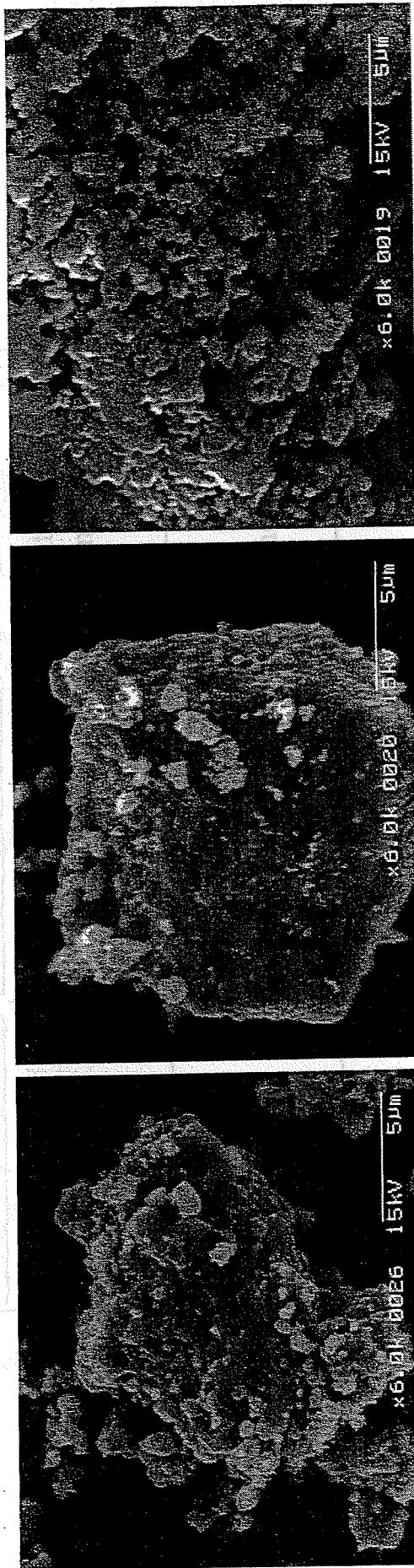


Solid state reaction

Evaporation-to-dryness method

Combined citrate-EDTA complexing method

Fig. 4-3-7SEM images for SFC-2 powders prepared by different methods. (1)



Solid state reaction

Evaporation-to-dryness method

Combined citrate-EDTA complexing method

Fig. 4-3-7SEM images for SFC-2 powders prepared by different methods. (2)

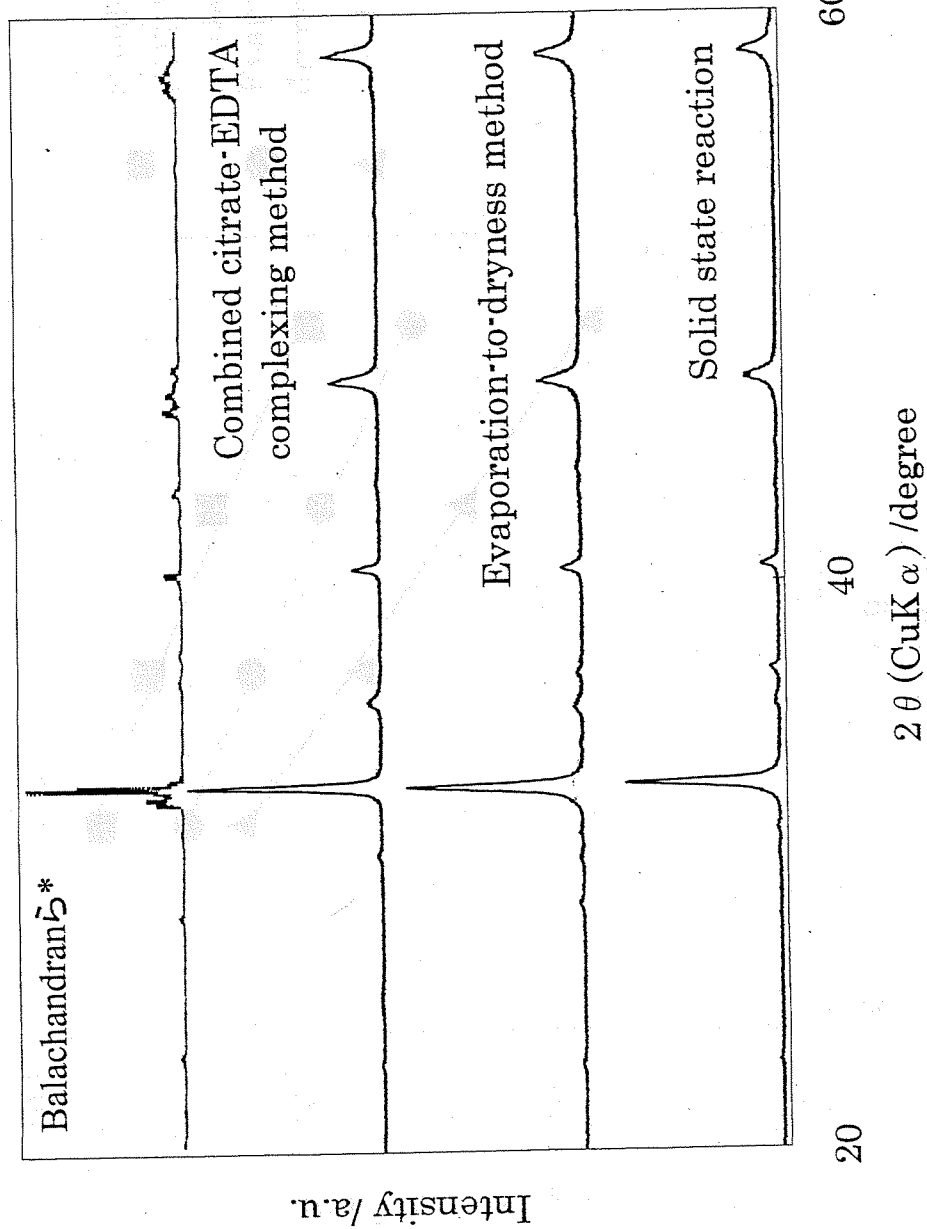


Fig. 4-3-8 XRD patterns for SFC-2 powders prepared by different methods.

*U. Balachandran et al., *Solid State Ionics*, 83, (1996), 61-71

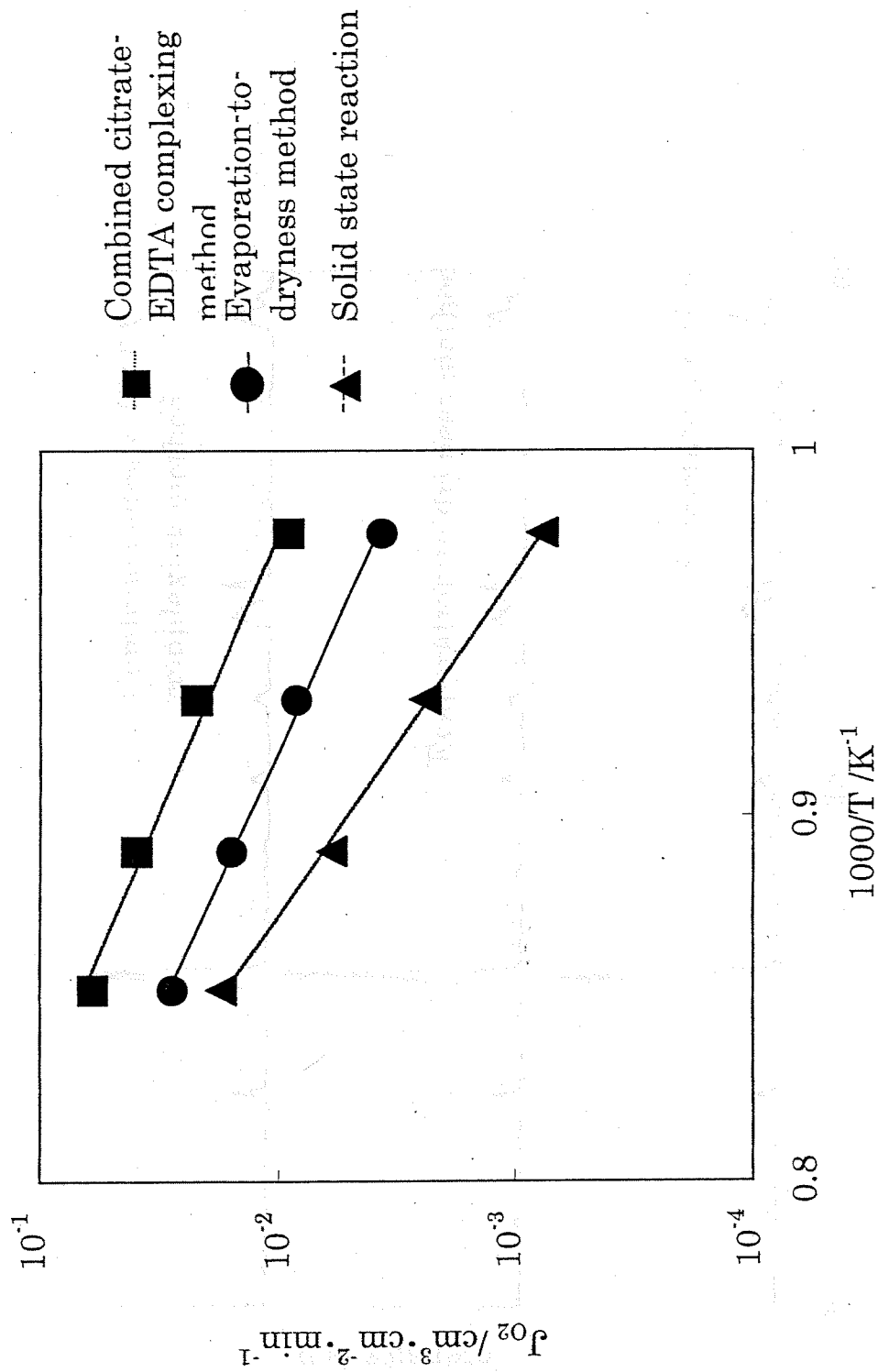


Fig. 4-3-9 Temperature dependency of oxygen permeation fluxes for SFC-2 membranes prepared by different methods.

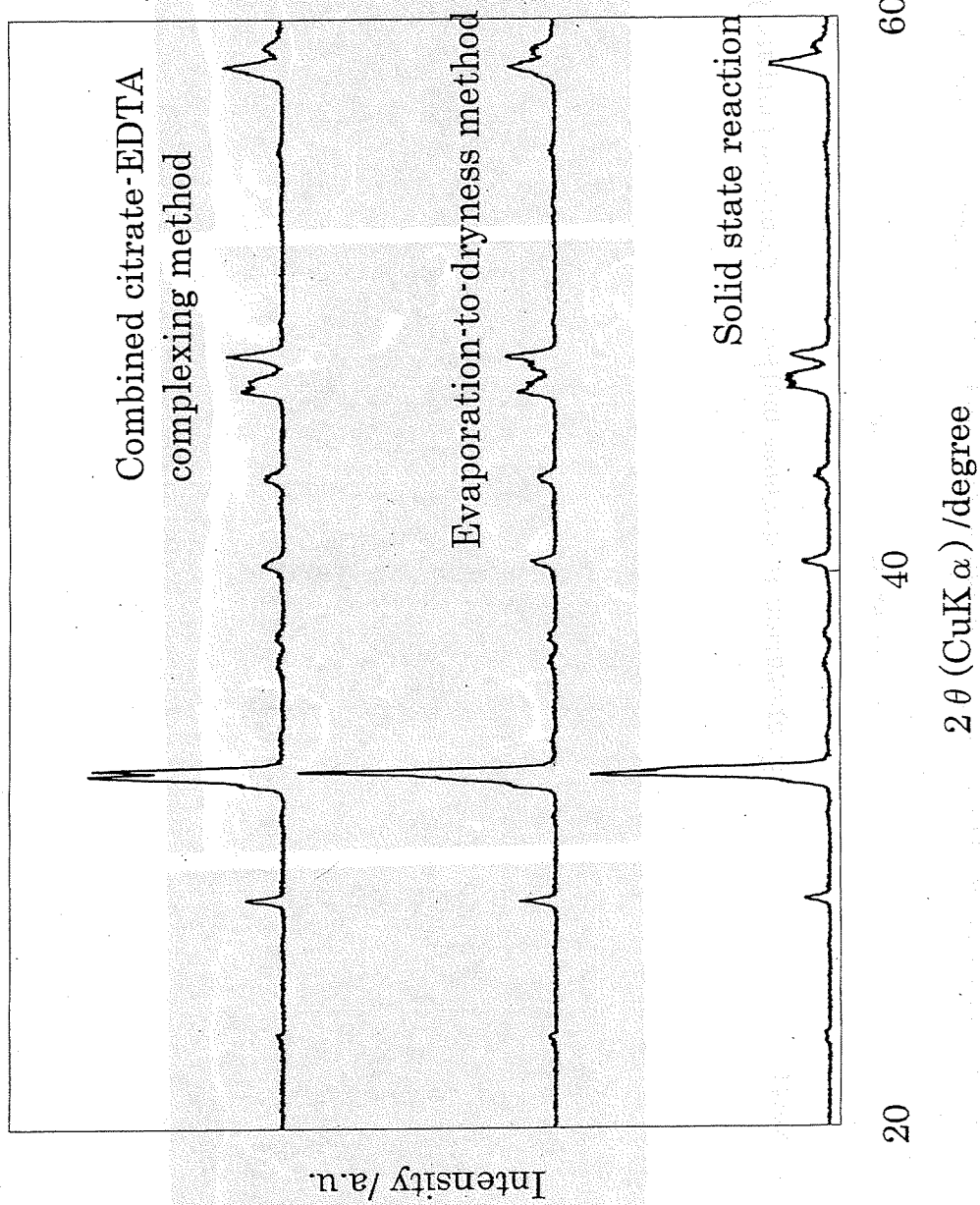
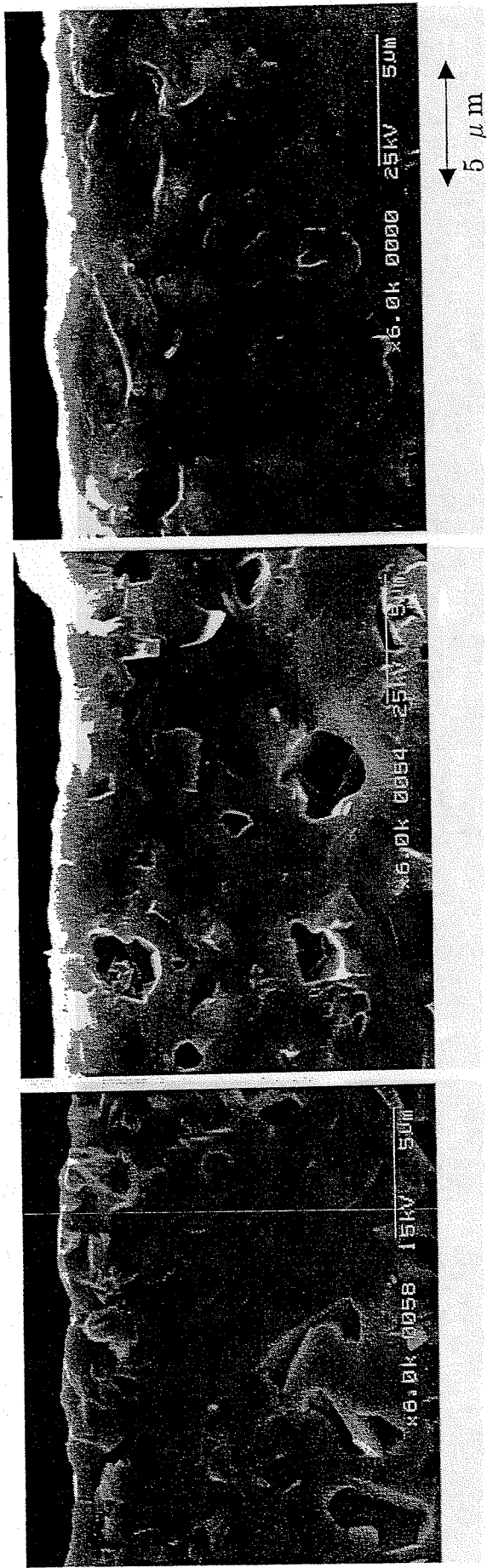


Fig. 4-3-10 XRD patterns for SFC-2 membranes prepared by different methods.



Solid state reaction

Evaporation-to-dryness method

Combined citrate-EDTA complexing method

Cross sectional view

Fig. 4-3-11 SEM images for SFC-2 membranes prepared by different methods. (1)



Solid state reaction

Evaporation-to-dryness method

Combined citrate-EDTA complexing method

Top view

5 μm

Fig. 4-3-11 SEM images for SFC-2 membranes prepared by different methods. (2)

4-4 結言

酸化物粉体を振動ミルおよび自動乳鉢を用いて粉碎時間、試料量を変えて粉碎し、SEMにより粒径の観察を行った。振動ミル、自動乳鉢のどちらも粉碎時間を長くすると平均粒径は小さくなり粒径分布も狭くなった。自動乳鉢は少ない試料を粉碎するのに優れており収量も多いため、本実験には自動乳鉢の方が振動ミルより適している。

バインダーを用いて製膜を行った。バインダーを入れることで膜の成型性は非常に向上し、酸素透過流束および膜構造においてバインダーを入れない膜の再現をとることができた。

固相反応、蒸発乾固法および EDTA-クエン酸混合法の 3 種類の方法を用いて粉体の合成を行った。同じ条件で粉碎を行った結果 EDTA-クエン酸混合法を用いて合成を行った粉体が最も粒径が小さくなり、蒸発乾固法、固相反応の順に粒径は大きくなった。

固相反応、蒸発乾固法および EDTA-クエン酸混合法の 3 種類の方法を用いて合成した粉体を用いて製膜し、酸素透過試験を行った。EDTA-クエン酸混合法の酸素透過流束が最も大きく、蒸発乾固法、固相反応の順に酸素透過流束は小さくなった。粉体の粒径が細かいものほど酸素透過流束が大きく、酸素透過の活性化エネルギーは小さくなった。SEM 像より、粒界による抵抗が少ない膜は酸素の透過にかかるエネルギーが少ないため、酸素透過流束が大きくなることがわかった。

第4章 参考文献

- 1) Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, and G. Xiang,
Journal of Membrane Science, 172, 177-188, (2000)
- 2) U. Balachandran, B. Ma, P. S. Maiya, R. L. Mieville, J. T. Dusek, J.
J. Picciolo, J. Guan, S. E. Dorris, and M. Liu, *Solid State Ionics*, 108,
363-370, (1998)

第5章 合成条件が酸素透過流束に与える影響

5-1 緒言

4章において酸素透過流束が文献値と比較して2桁程度小さくなってしまった。そこで、粉体および膜の合成条件が膜の構造や酸素透過流束に与える影響を検討した。酸素透過流束が小さくなってしまう原因としては、 $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ の混合状態が悪く組成どおりになっていないことや $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ の層状構造をとっていないことなどが考えられる。

5-2 実験方法

製法による粉体粒径および混合状態が酸素透過流束に影響を与えることが考えられる。粉体の合成条件として焼成時間と粉砕時間、膜の合成条件として焼成時間と焼成温度が酸素透過流束に大きく影響するのではないかと考え検討を行った。粉体の焼成時間を長くすることで $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ 構造を粉体の状態でとりやすくなり、粉砕を長くすることにより混合状態がよくなり粒径が揃うことで膜構造に変化が現れることが期待される。膜の焼成時間を長くするとシンタリングが進み粒界が減少し、抵抗が小さくなると考えられる。また、焼成温度を高くすることにより原子の移動および $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$ 構造の変化が起こりやすくなり、シンタリングも進むことが考えられる。影響している要因を別々に検討するためにそれぞれ注目しているパラメーターのみを変化させて製膜を行った。

5-2-1 蒸発乾固法

5-2-1-1 粉体の粉砕時間を変えた場合

原料溶液には $\text{Sr}:\text{Fe}:\text{Co} = 1:1:0.5$ となるように硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) 20 mmol (4.232 g)、硝酸鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 20 mmol (8.080 g)、硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 10 mmol (2.912 g) を脱イオン水 50 ml に溶解

したものを用いた。ホットスターラー上で攪拌しながら沸騰しない程度に加熱し攪拌して水を蒸発させ、マッフル炉中で 850 °C、16 h 焼成した。焼成後、自動乳鉢を用いて 2 g ごとに 2 h または 6 h 粉碎した粉体 0.6 g を、タングステンカーバイド製錠剤成型器 (φ 14.5 mm) を用いて 594 MPa で 5 min 加圧成型を行い、マッフル炉中で 1150 °C、5 h 焼成して膜を得た。

5-2-1-2 粉体の焼成時間を変えた場合

原料溶液には Sr:Fe:Co = 1:1:0.5 となるように硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) 20 mmol (4.232 g)、硝酸鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 20 mmol (8.080 g)、硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 10 mmol (2.912 g) を脱イオン水 50 ml に溶解したものを用いた。ホットスターラー上で攪拌しながら沸騰しない程度に加熱し攪拌して水を蒸発させ、マッフル炉中で 850 °C、16 h または 55 h 焼成した。焼成後、自動乳鉢を用いて 2 g ごとに 2 h 粉碎した粉体 0.6 g を、タングステンカーバイド製錠剤成型器 (φ 14.5 mm) を用いて 594 MPa で 5 min 加圧成型を行い、マッフル炉中で 1150 °C、5 h 焼成して膜を得た。

5-2-1-3 粉体の焼成および粉碎を繰り返した場合

原料溶液には Sr:Fe:Co = 1:1:0.5 となるように硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) 20 mmol (4.232 g)、硝酸鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 20 mmol (8.080 g)、硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 10 mmol (2.912 g) を脱イオン水 50 ml に溶解したものを用いた。ホットスターラー上で攪拌しながら沸騰しない程度に加熱し攪拌して水を蒸発させた。マッフル炉中で 850 °C、16 h 焼成して得た粉体を自動乳鉢を用いて 2 g ごとに 2 h 粉碎する操作をそれぞれ 1、2、3 回行った粉体 0.6 g を、タングステンカーバイド製錠剤成型器 (φ 14.5 mm) を用いて 594 MPa で 5 min 加圧成型を行い、マッフル炉中で 1150 °C、5 h 焼成して膜を得

た。

5-2-1-4 粉体の焼成時間および粉碎時間を変えた場合

原料溶液には Sr:Fe:Co = 1:1:0.5 となるように硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) 20 mmol (4.232 g)、硝酸鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 20 mmol (8.080 g)、硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 10 mmol (2.912 g) を脱イオン水 50 ml に溶解したものを用いた。ホットスターラー上で攪拌しながら沸騰しない程度に加熱し攪拌して水を蒸発させ、マッフル炉中で 850 °C、55 h 焼成した。焼成後、自動乳鉢を用いて 2 g ごとに 6 h 粉碎した粉体 0.6 g を、タングステンカーバイド製錠剤成型器 (ϕ 14.5 mm) を用いて 594 MPa で 5 min 加圧成型を行い、マッフル炉中で 1150 °C、5 h 焼成して膜を得た。

5-2-2 EDTA-クエン酸混合法

EDTA ($[\text{-CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]_2$) 50 mmol (14.6125 g) に脱イオン水 20 ml を加え、ホットスターラー上で 80 °C に加熱、攪拌しながらアンモニア水 (30 wt%) を加えて pH=6 に調製した。原料溶液には Sr:Fe:Co = 1:1:0.5 となるように硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) 20 mmol (4.232 g)、硝酸鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 20 mmol (8.080 g)、硝酸コバルト ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 10 mmol (2.912 g) を脱イオン水 50 ml に溶解させた。原料溶液と EDTA \cdot NH_3 溶液と混合し、クエン酸一水和物 ($\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 75 mmol (15.7605 g) を加えて 80 °C に加熱、攪拌した。この操作を行っている間、アンモニア水 (30 wt%) を用いて pH=6 に調製した。ホットスターラー上で攪拌しながら 120~140 °C に加熱して水を蒸発させ、マッフル炉中で 400 °C で 3 h 乾燥させた。マッフル炉中で 850 °C、16 h 焼成し、自動乳鉢を用いて 2 g

ごとに 2 h 粉碎する操作をそれぞれ 1、3 回行った粉体 0.6 g を、タングステンカーバイド製錠剤成型器 (φ 14.5 mm) を用いて 594 MPa で 5 min 加圧成型を行い、マッフル炉中で 1150 °C、5 h 焼成して膜を得た。

5-2-3 膜の焼結

5-2-3-1 膜の焼成時間を変えた場合

原料溶液には Sr:Fe:Co = 1:1:0.5 となるように硝酸ストロンチウム (Sr(NO₃)₂) 20 mmol (4.232 g)、硝酸鉄 (Fe(NO₃)₃·9H₂O) 20 mmol (8.080 g)、硝酸コバルト (Co(NO₃)₂·6H₂O) 10 mmol (2.912 g) を脱イオン水 50 ml に溶解したものを用いた。ホットスターラー上で攪拌しながら沸騰しない程度に加熱し攪拌して水を蒸発させ、マッフル炉中で 850 °C、16 h 焼成した。焼成後、自動乳鉢を用いて 2 g ごとに 2 h 粉碎した粉体 0.6 g を、タングステンカーバイド製錠剤成型器 (φ 14.5 mm) を用いて 594 MPa で 5 min 加圧成型を行い、マッフル炉中で 1150 °C、5 h または 30 h 焼成して膜を得た。

5-2-3-2 膜の焼成温度を変えた場合

原料溶液には Sr:Fe:Co = 1:1:0.5 となるように硝酸ストロンチウム (Sr(NO₃)₂) 20 mmol (4.232 g)、硝酸鉄 (Fe(NO₃)₃·9H₂O) 20 mmol (8.080 g)、硝酸コバルト (Co(NO₃)₂·6H₂O) 10 mmol (2.912 g) を脱イオン水 50 ml に溶解したものを用いた。ホットスターラー上で攪拌しながら沸騰しない程度に加熱し攪拌して水を蒸発させ、マッフル炉中で 850 °C、16 h 焼成した。焼成後、自動乳鉢を用いて 2 g ごとに 2 h 粉碎した粉体 0.6 g を、タングステンカーバイド製錠剤成型器 (φ 14.5 mm) を用いて 594 MPa で 5 min 加圧成型を行い、マッフル炉中で 1150 °C または 1200 °C、5 h 焼成して膜を得た。

5-3 実験結果

5-3-1 粉体の合成条件

5-3-1-1 粉砕時間の影響

粉体の粉砕時間を変えることで、粉体の合成方法は同じであることから粉砕することによる粉体の粒径の影響のみを検討できるのではないかと考えた。

自動乳鉢を用いて粉砕を2 h および6 h 行った粉体のSEM像をFig. 5-3-1に示す。2 h 粉砕の粉体の粒径は10 μm 程度であり、確認できた最も大きな粒子でも50 μm 以下であった。6 h 粉砕の粉体は粒径5 μm 程度であり、ほとんどの粒子が10 μm 以下で粒径分布は非常に狭かった。

酸素透過試験結果をFig. 5-3-2に示す。900 $^{\circ}\text{C}$ において2 h および6 h 粉砕の粉体を用いた膜はそれぞれ $2.76 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $6.38 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ の酸素透過流束を示し、粉砕時間が長く粒径の小さい粉体を用いた膜の方が酸素透過流束は大きな値を示した。また、それぞれの酸素透過の活性化エネルギーは134 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、123 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、粉砕時間の長い粉体の方が酸素透過の活性化エネルギーも小さかった。粉体の粒径が酸素透過流束に影響を与えているので、膜の状態に違いが現れているのではないかと考え、XRD測定およびSEM像観察を行った。XRDパターンをFig. 5-3-3、SEM像をFig. 5-3-4に示す。6 h 粉砕の粉体を用いた膜の方が2 h 粉砕の粉体を用いた膜に比べてXRDのピーク強度が全体的に大きくなっていることからSFC-2の結晶性が向上していると考えられるFig. 5-3-3より40.2 $^{\circ}$ 付近のピークを選択して結晶子径の算出を行った結果をTable 5-3-1に示す。粉砕時間6 hの粉体を用いた膜は結晶子径が2 h 粉砕の粉体を用いた膜に比べて大きくなっている。また、膜断面のSEM像からも粉砕時間6 hの粉体を用いた膜はシントリングが進んでいるため粉砕時間2 hの粉体を用いた膜に比べて粒界がはっきりしていなかった。6 h 粉砕の粉体を用いた膜の方が2 h 粉砕の粉体を用い

た膜に比べて酸素透過流束が大きな値を示したのは 6 h 粉碎の粉体を用いた膜の方が結晶性がよく結晶子径が大きいためだと考えられる。また、粒界の抵抗が小さいことも原因として考えられる。

5-3-1-2 粉体焼成時間の影響

粉体の焼成時間を変えることで、粉体の合成方法は同じであることから焼成することによる粉体の結晶性の影響のみを検討できるのではないかと考えた。

粉体の焼成を 16 h および 55 h 行った粉体の SEM 像を Fig. 5-3-5 に示す。16 h 焼成および 55 h 焼成の粉体の粒径は $10 \mu\text{m}$ 程度で、確認できた最も大きな粒子でも $50 \mu\text{m}$ 以下であり、どちらの粒径分布もほぼ同じであった。

酸素透過試験結果を Fig. 5-3-6 に示す。900 °C において 16 h および 55 h 焼成の粉体を用いた膜はそれぞれ $2.76 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $3.68 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ の酸素透過流束を示し、酸素透過の活性化エネルギーはそれぞれ $134 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $142 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ を示し、酸素透過流束は粉体焼成時間を長くした粉体の方がわずかに大きく、活性化エネルギーも大きくなった。これらの膜の XRD パターンを Fig. 5-3-7、SEM 像を Fig. 5-3-8 に示す。55 h 焼成の粉体を用いた膜の方が 16 h 焼成の粉体を用いた膜に比べて XRD のピーク強度が全体的に大きくなっていることから SFC-2 の結晶性が向上していると考えられる。また、Table 5-3-1 より 55 h 焼成の粉体を用いた膜の結晶子径は 16 h 焼成の粉体を用いた膜に比べてわずかではあるが大きい。焼成時間を長くすると結晶子径は大きくなることが考えられる。膜断面の SEM 像から 55 h 焼成の粉体を用いた膜はシンタリングが進んでいることが観察できた。55 h 焼成の粉体を用いた膜の方が 16 h 焼成の粉体を用いた膜に比べて酸素透過流束が大きな値を示したのは 55 h 焼成の粉体を用いた膜の方が結晶性がよく結晶子径が大きいからだと考えられる。また、粉体の焼成を長時間行う効果は粉碎を長時間行

う効果に比べて小さかった。

5-3-1-3 焼成および粉砕を繰り返す効果

粉体の粉砕時間および焼成時間を長く行うことで酸素透過流束は増大することが確かめられた。しかし、まだ文献値と酸素透過流束を比較すると 10^{-1} 以上小さい値であり、酸素透過流束を増大させるためにさらに合成条件の検討が必要であると考えた。粉砕、焼成のいずれも長時間行うことで流束が増大したので焼成および粉砕を繰り返すことで酸素透過流束を増大させることができると考えた。また、酸素透過流束が増大したときの膜の状態を検討することで粉体の合成方法にフィードバックすることができると考えた。

焼成および粉砕の操作をそれぞれ1回、2回、3回行った粉体のSEM像をFig. 5-3-9に示す。1回操作の粉体の粒径は $10\ \mu\text{m}$ 程度であり、確認できた最も大きな粒子でも $50\ \mu\text{m}$ 以下であった。2回操作の粉体の粒径は $10\ \mu\text{m}$ 程度であり、粒径分布が狭くなっていて大きな粒子で $30\ \mu\text{m}$ であった。3回操作の粉体は粒径 $5\ \mu\text{m}$ 程度であり、ほとんどの粒子が $10\ \mu\text{m}$ 以下で粒径分布は非常に狭かった。

酸素透過試験結果をFig. 5-3-10に示す。900℃において1回、2回、3回操作の粉体を用いた膜はそれぞれ $2.76 \times 10^{-2}\ \text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $1.44 \times 10^{-1}\ \text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $1.79 \times 10^{-1}\ \text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ の酸素透過流束を示し、酸素透過の活性化エネルギーはそれぞれ $134\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $116\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $92.9\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、粉砕と焼成を繰り返すほど酸素透過流束が増大し、活性化エネルギーは小さくなった。これらの膜のXRDパターンをFig. 5-3-11、SEM像をFig. 5-3-12に示す。2回操作および3回操作の粉体を用いた膜はシンタリングが進んでおり、3回操作の粉体を用いた膜は粒界がはっきりしていなかった。1回操作の粉体を用いた膜と比較して2回操作および3回操作の粉体を用いた

膜の XRD のピーク強度が全体的に大きくなっていることから SFC-2 の結晶性が向上していると考えられる。Table 5-3-1 より 1 回操作の粉体を用いた膜と比較して 2 回操作および 3 回操作の粉体を用いた膜は結晶子径が大きくなっていた。2 回操作と 3 回操作の膜において結晶子径がほとんど同じになったのは、粉体の時点で焼成を長時間行うと成型して焼成を行っても膜の結晶子径が大きくなれないということが考えられる。2 回操作および 3 回操作の粉体を用いた膜は、結晶性がよく結晶子径が大きかったため、酸素透過流束が大きい値を示したと考えられる。また、2 回操作の膜との酸素透過流束の差は 3 回操作の膜の粒界がはっきりしていなかったため粒界の抵抗が小さかったことが原因だと考えられる。

5-3-1-4 粉砕および焼成を長時間行う影響

蒸発乾固法において粉体の焼成と粉砕を繰り返し行うことで酸素透過流束は増大することが確かめられた。しかし、粉体の粉砕時間および焼成時間それぞれを長くすることで酸素透過流束が増大することもわかっている。焼成と粉砕を繰り返すということは 3 回操作の粉体では粉砕時間は合計 6 h であり、焼成時間は合計 48 h である。粉体の焼成を昇降温時間もあるため 55 h に条件を設定して行い、粉砕を 6 h 行った。この粉体を用いた膜が焼成と粉砕を 3 回繰り返した膜と同様に酸素透過流束を増大させることができると考えた。

粉体の焼成を 55 h、粉砕を 6 h 行った粉体の SEM 像と比較のために粉体の焼成を 16 h、粉砕を 2 h という操作を 3 回繰り返した粉体の SEM 像を Fig. 5-3-13 に示す。55 h 焼成、6 h 粉砕の粉体の粒径は 5 μm 程度であり、ほとんどの粒子が 10 μm 以下で粒径分布は非常に狭く、3 回操作の粉体とほぼ同じであった。

酸素透過試験結果を Fig. 5-3-14 に示す。900 $^{\circ}\text{C}$ において 55 h 焼成、6 h 粉砕の粉体および 3 回操作の粉体を用いた膜はそれぞれ $9.72 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot$

$\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $1.79 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ の酸素透過流束を示し、酸素透過の活性化エネルギーはそれぞれ $134 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $92.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、酸素透過流束は焼成および粉砕を繰り返した粉体を用いた膜の方が大きい値を示し、活性化エネルギーも小さくなった。粉砕を長時間行った場合と焼成を長時間行った場合に比べると、焼成 55 h および粉砕 6 h を行った粉体を用いた膜の酸素透過流束は増大したが、焼成および粉砕を 3 回繰り返した粉体を用いた膜の酸素透過流束には及ばなかった。この膜の XRD パターンを Fig. 5-3-15、SEM 像を Fig. 5-3-16 に示す。55 h 焼成 6 h 粉砕の粉体を用いた膜の方が 3 回操作の粉体を用いた膜に比べて XRD のピーク強度が少しではあるが全体的に大きくなっていることから SFC-2 の結晶性が向上していると考えられる。Table 5-3-1 より、55 h 焼成 6 h 粉砕の粉体を用いた膜は結晶子径が 3 回操作の粉体を用いた膜と比べて非常に小さくなっており、結晶子径の値が 1 回操作の粉体を用いた膜および 55 時間焼成の粉体を用いた膜に近かった。このことから粉体の焼成時間を長くすると成型して膜を焼成してもあまり結晶子径が変化しないことが考えられる。Fig. 5-3-16 より 55 h 焼成の粉体を用いた膜は粒界がはっきりしており 3 回操作の膜と比較するとシンタリングがあまり進んでいないことがわかる。55 h 焼成 6 h 粉砕の粉体を用いた膜は 3 回操作の粉体を用いた膜と比較して、シンタリングが進まず膜の粒界がはっきりしていたため粒界の抵抗が大きかったことにより、酸素透過流束が小さくなったものと考えられる。粉体の焼成および粉砕を長時間行う効果はあるものの、焼成と粉砕を繰り返すというプロセスを行った方が酸素透過流束の増大に効果が大きかった。

5-3-1-5 EDTA-クエン酸混合法

蒸発乾固法において粉体の焼成と粉砕を繰り返すことにより酸素透過流束は増大することがわかった。粉体の焼成と粉砕を繰り返すことによる酸素透過流束

への効果が他の合成法でもあらわれるのかを検討した。EDTA-クエン酸混合法で合成した粉体は粒径が小さく、混合状態も良いと考えられる。そこで、EDTA-クエン酸混合法の粉体においても焼成と粉砕を繰り返すことで酸素透過流束を増大させることができるのかを検討した。

焼成および粉砕の操作をそれぞれ 1 回または 3 回行った粉体の SEM 像を Fig. 5-3-17 に示す。1 回操作の粉体の粒径は非常に小さく粒子径が $2 \mu\text{m}$ 程度であった。また、 $50 \mu\text{m}$ 程度の大きい粒子も小さい粒子が凝集した形態をとっていた。3 回操作の粉体の粒径は非常に小さく粒子径が $2 \mu\text{m}$ 程度であり、凝集体がほとんどみられなかった。その代わり、蒸発乾固法の 3 回操作の粉体によく似た $10 \mu\text{m}$ 以下の粒子がみられた。

酸素透過試験結果を Fig. 5-3-18 に示す。 900°C において 1 回、3 回操作の粉体を用いた膜はそれぞれ $5.97 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $4.00 \times 10^{-1} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ の酸素透過流束を示し、酸素透過の活性化エネルギーはそれぞれ $125 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $106 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、粉砕と焼成を繰り返し酸素透過流束が大きくなった膜ほど活性化エネルギーは小さくなった。XRD パターンを Fig. 5-3-19、SEM 像を Fig. 5-3-20 に示す。1 回操作の粉体を用いた膜と比較して 3 回操作の粉体を用いた膜の XRD のピーク強度が全体的に大きくなっていることから SFC-2 の結晶性が向上していると考えられる。Table 5-3-1 より、1 回操作の粉体を用いた膜と比較して 3 回操作の粉体を用いた膜は結晶子径が小さくなっていた。1 回および 3 回操作の粉体を用いた膜はどちらもシンタリングが進んでおり、粒界がはっきりしていなかった。3 回操作の粉体を用いた膜の酸素透過流束が大きな値を示したのは、結晶性がよかったからであると考えられる。EDTA-クエン酸混合法と蒸発乾固法を比較すると、1 回操作および 3 回操作の粉体を用いた膜のどちらも EDTA-クエン酸混合法の酸素透過流束が大きくなった。このことから酸素透過流束を大きくするには粉体の合成法が重要であり、焼成およ

び粉碎を繰り返す効果は EDTA-クエン酸混合法においても発現することがわかった。

5-3-2 製膜条件

5-3-2-1 膜焼成時間の影響

製膜条件が膜構造などに影響を与えるのではないかと考え、膜の焼成時間について検討を行った。

酸素透過試験結果を Fig. 5-3-21 に示す。900 °Cにおいて 30 min、5 h、30 h 焼成の膜はそれぞれ $5.84 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $1.79 \times 10^{-1} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $6.84 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ の酸素透過流束を示し、酸素透過の活性化エネルギーはそれぞれ $126 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $92.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $117 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、酸素透過流束が大きい膜ほど活性化エネルギーが小さくなった。これらの膜の XRD パターンを Fig. 5-3-22、SEM 像を Fig. 5-3-23 に示す 5 h 焼成の膜は 30 min 焼成の膜と比較して XRD のピーク強度が全体的に大きくなっていることから焼成時間を長くすることで SFC-2 の結晶性が向上していると考えられる。Table 5-3-1 より、焼成時間を 30 min、5 h、30 h と変えた膜で比較してみると焼成時間が長くなるにつれて結晶子径は大きくなっており、焼成時間を長くすると結晶子径は大きくなると考えられる。Fig. 5-3-23 より、30 min 焼成の膜表面では粒子同士のシンタリングは進んでおらず、Fig. 5-3-9 で観察した粉体の形状が残っていた。5 h 焼成の膜はシンタリングが進んでおり、粒界がはっきりしていなかった。30 min 焼成の膜と比較して 5 h 焼成の膜の酸素透過流束が大きな値を示したのは、結晶性がよかったためと考えられる。また、粒界もはっきりしておらず抵抗が小さかったことも原因として考えられる。30 h 焼成の膜は 5 h 焼成の膜と比較して結晶子径は大きくなったが、結晶性は 5 h 焼成の膜の方がよくなっていた。結晶性がよかったため 5 h 焼成の膜の方が酸素透過流束が大

きくなったと考えられる。焼結時間と酸素透過流束の関係についてはさらに長時間の焼成を行った膜について評価する必要があると考えられる。

5-3-2-2 膜焼成温度の影響

製膜条件が膜構造などに影響を与えるのではないかと考え、膜の焼成温度について検討を行った。

高温で焼成を行った方が結晶性の良い膜が得られると考え、膜の焼成温度を1200、1250、1300℃でそれぞれ5h焼成を行ったところ、1300℃では膜が融解し、1250℃では膜が変形していた。1200℃のときに膜を得ることができたので1150℃の膜と比較検討を行った。酸素透過試験結果をFig. 5-3-24に示す。900℃において1150℃および1200℃焼成の膜はそれぞれ $1.79 \times 10^{-1} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $2.17 \times 10^{-1} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ の酸素透過流束を示し、酸素透過の活性化エネルギーはそれぞれ $92.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $90.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、膜焼成温度が高い方が酸素透過流束が大きくなり活性化エネルギーは小さくなった。これらの膜のXRDパターンをFig. 5-3-25、SEM像をFig. 5-3-26に示す。1200℃焼成の膜は1150℃焼成の膜と比べてXRDのピーク強度が非常に大きくなっていることからSFC-2の結晶性が向上していると考えられる。Table 5-3-1より、1200℃焼成の膜の方が1150℃の膜に比べて結晶子径が大きくなったので焼成温度を高くすると結晶子径は大きくなると考えられる。1200℃焼成の膜は結晶性が非常によく結晶子径が大きかったため酸素透過流束が大きかったと考えられる。また、粒界もはっきりしていなかったため抵抗が小さかったことも原因だと考えられる。

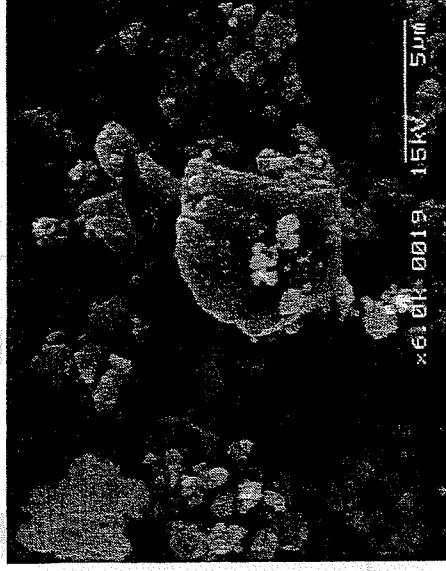
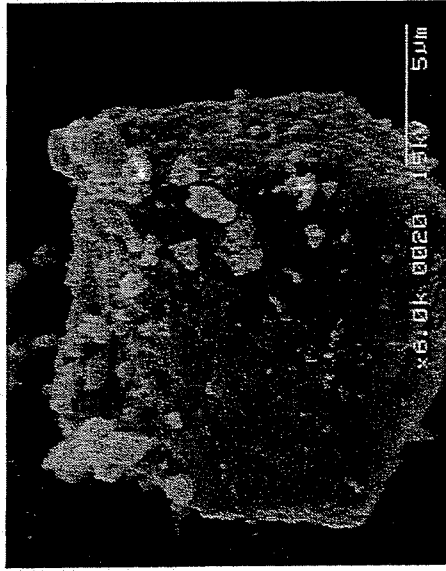
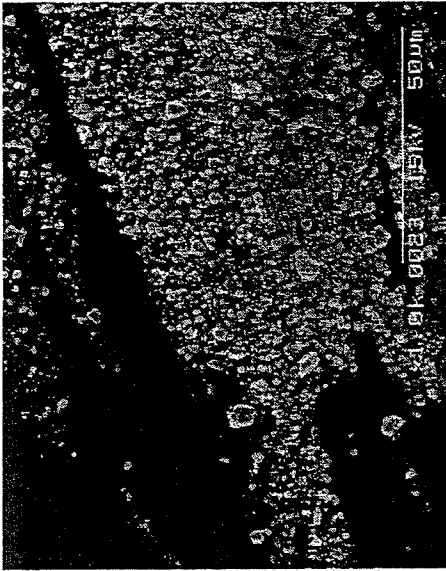
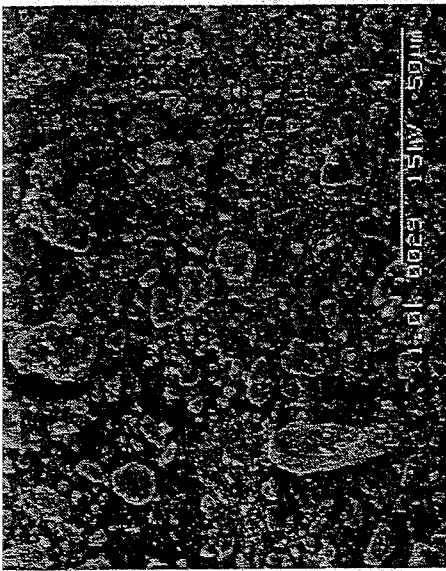
5-3-3 膜の特性と酸素透過能

粉体および膜について様々な合成条件で酸素透過能についての検討を行ってきた。ここに酸素透過能と膜の特性の関連についてまとめる。

- 結晶性のよい膜は酸素透過流束が大きくなる。
- 粒界がはっきりしない膜は酸素透過流束が大きくなり、活性化エネルギーが減少する。このことから粒界が少ないと酸素が移動するときの抵抗が少なくなることが考えられる。
- 結晶子径はまだ検討が必要であるが、結晶子径の大きい膜の方が酸素透過流束が大きくなる傾向がある。

Table 5-3-1 Crystallite of SFC-2 membranes prepared by different condition and method.

Preparation method	Synthesis conditions							Crystallite /nm
	Powder			Membrane				
	Calcination time /h	Grinding time /h	Number of repeating	Sintering temperature /°C	Sintering time /h			
Evaporation to dryness	16	2	1	1150	6	35		
Evaporation to dryness	16	6	1	1150	5	43		
Evaporation to dryness	55	2	1	1150	5	39		
Evaporation to dryness	55	6	1	1150	5	34		
Evaporation to dryness	16	2	2	1150	5	49		
Evaporation to dryness	16	2	3	1150	0.5	30		
Evaporation to dryness	16	2	3	1150	5	48		
Evaporation to dryness	16	2	3	1150	30	>100		
Evaporation to dryness	16	2	3	1200	5	58		
Combined citrate-EDTA complexing	16	2	1	1150	5	48		
Combined citrate-EDTA complexing	16	2	3	1150	5	40		



Grinded for 2 h

Grinded for 6 h

Fig. 5-3-1 SEM images for SFC-2 powders prepared by evaporation-to-dryness method and grinded with an auto mortar for different time.

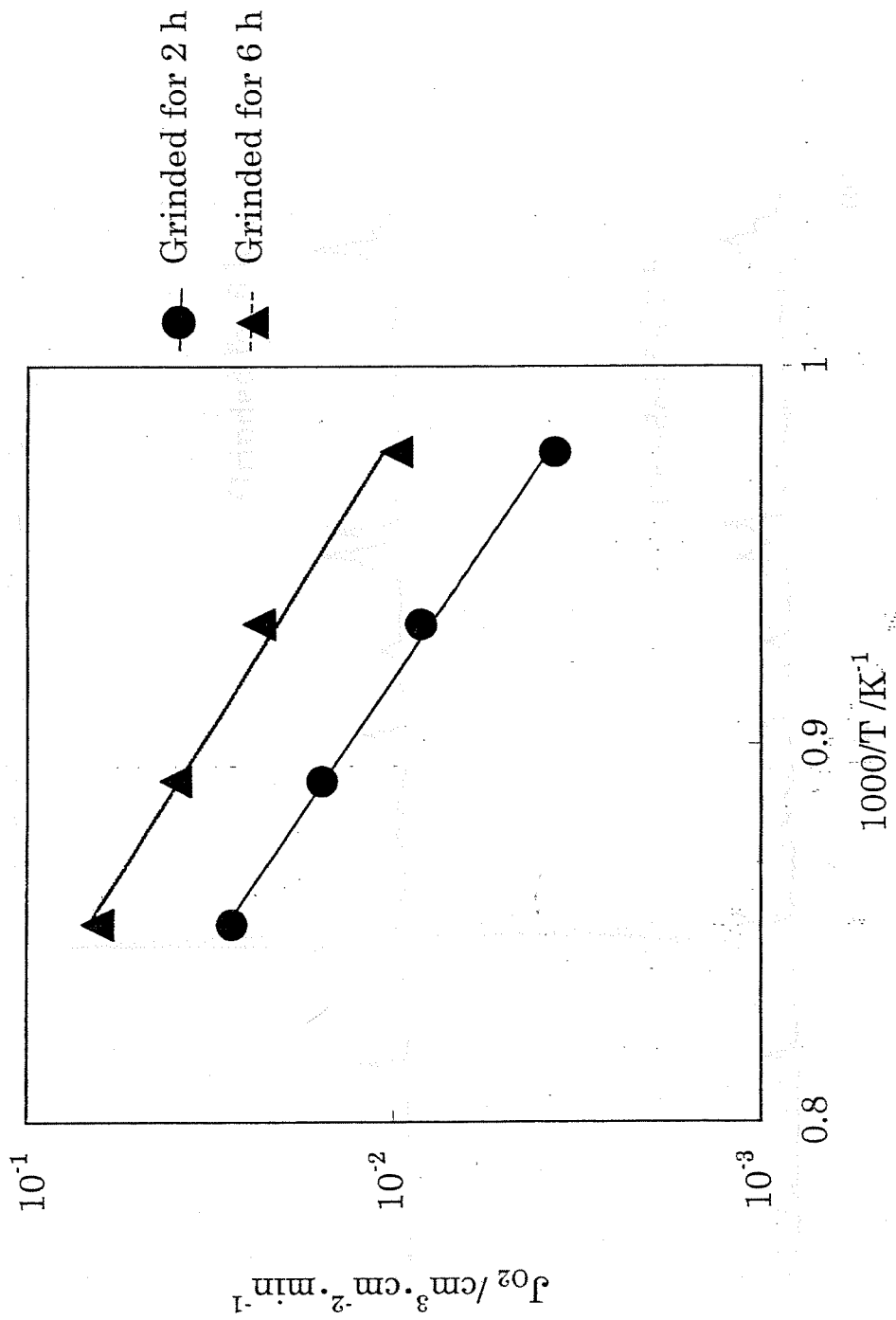


Fig. 5-3-2 Temperature dependency of oxygen permeation fluxes for SFC-2 membranes grinded with an auto mortar for different time.

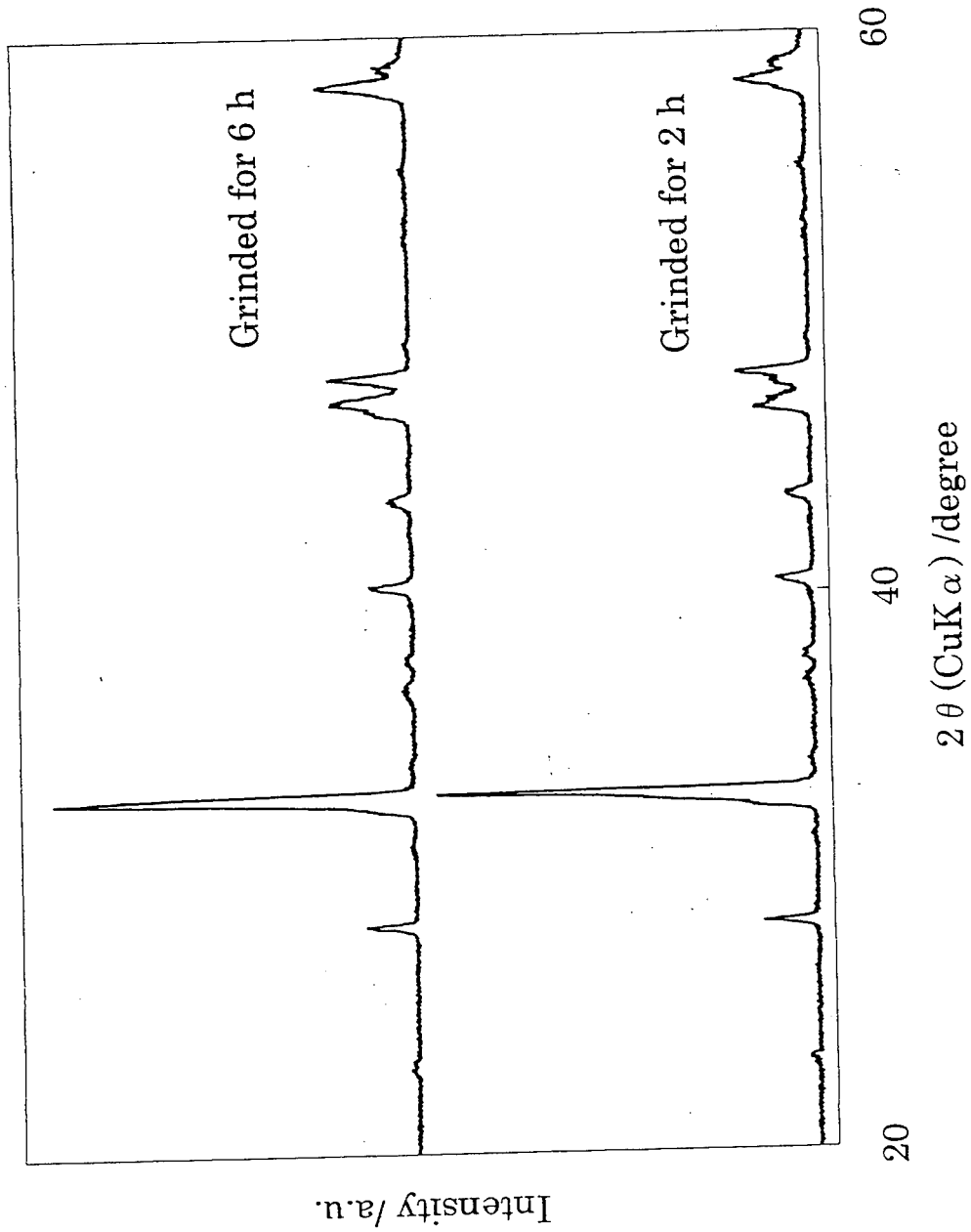


Fig. 5-3-3 XRD patterns for SFC-2 membranes prepared by evaporation-to-dryness method grinded with an auto mortar for different time.

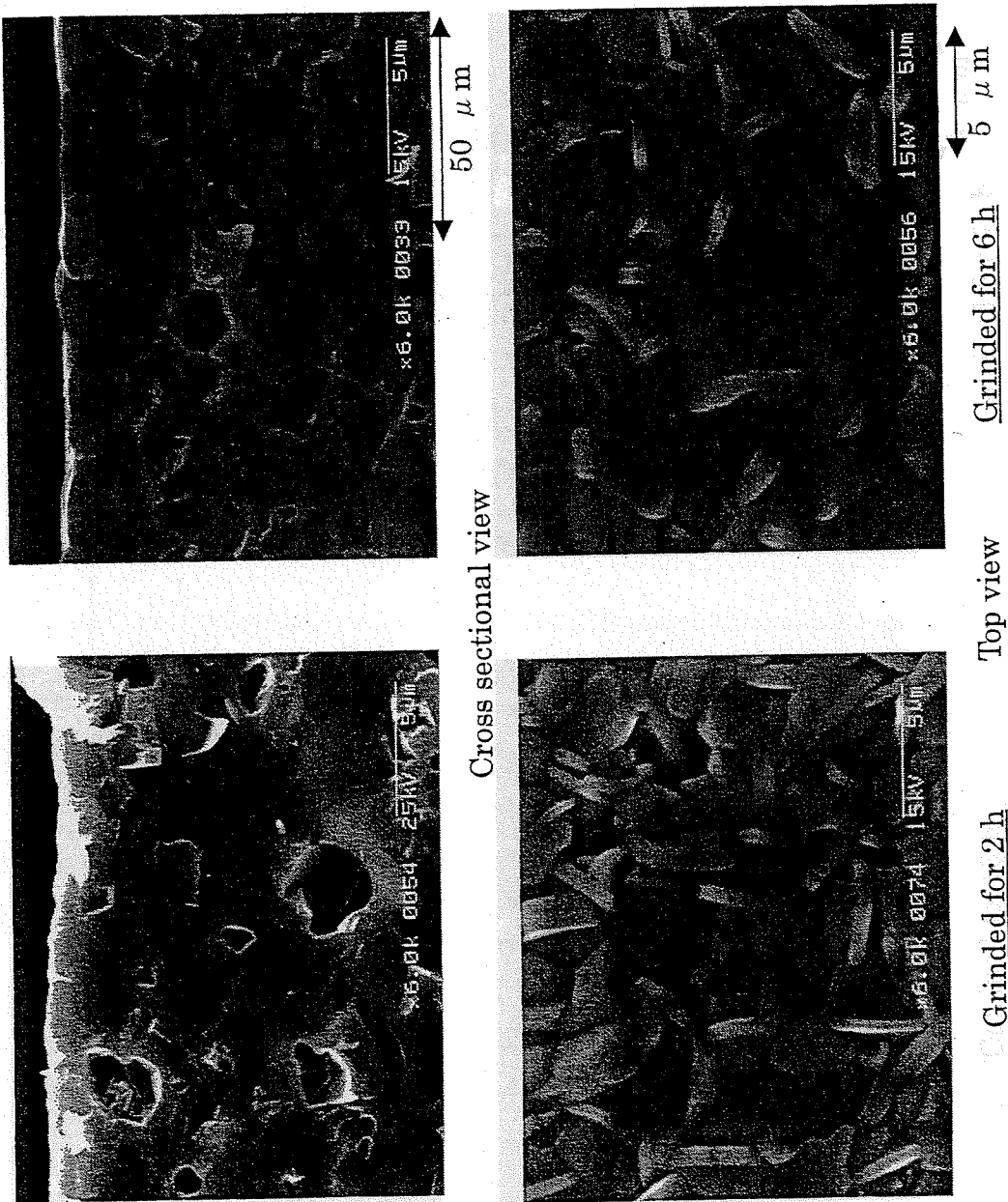
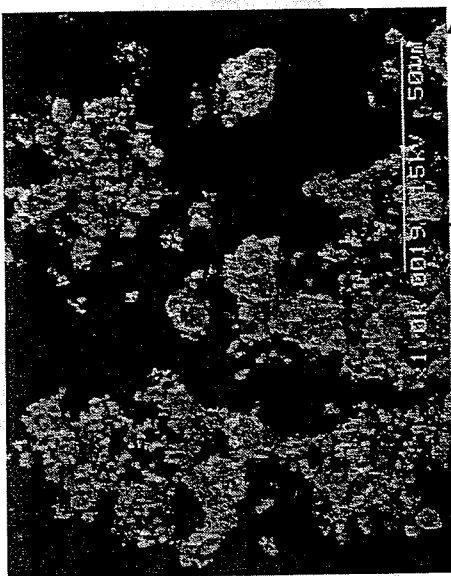
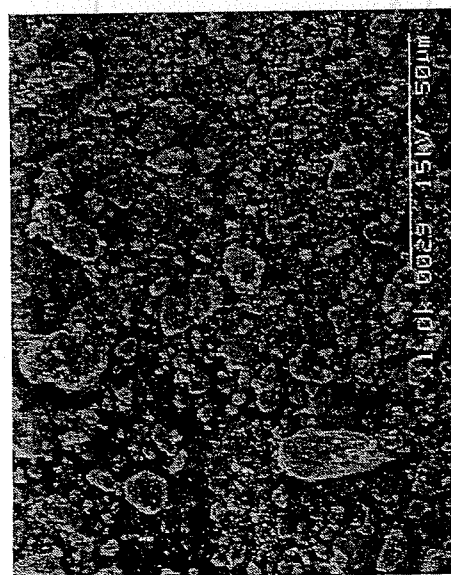


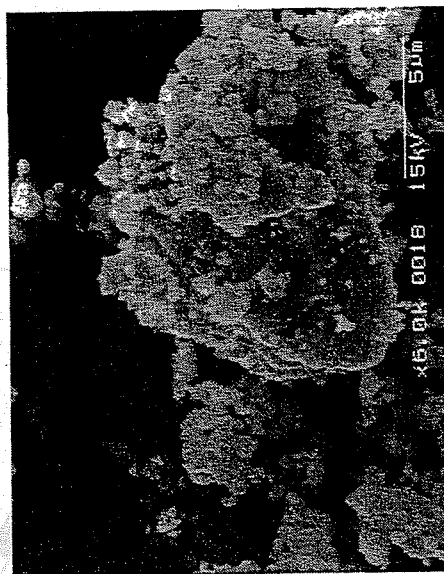
Fig. 5-3-4 SEM images for SFC-2 membranes prepared by evaporation-to-dryness method grinded with an auto mortar for different time.



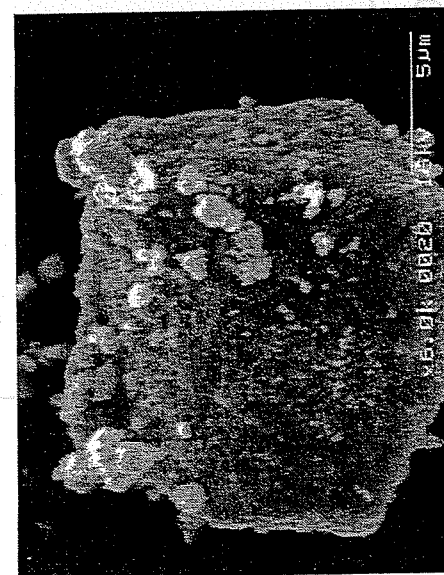
50 μm



50 μm



5 μm



5 μm

Calcined for 16 h

Calcined for 55 h

Fig. 5-3-5 SEM images for SFC-2 powders prepared by evaporation-to-dryness method calcined for different time.

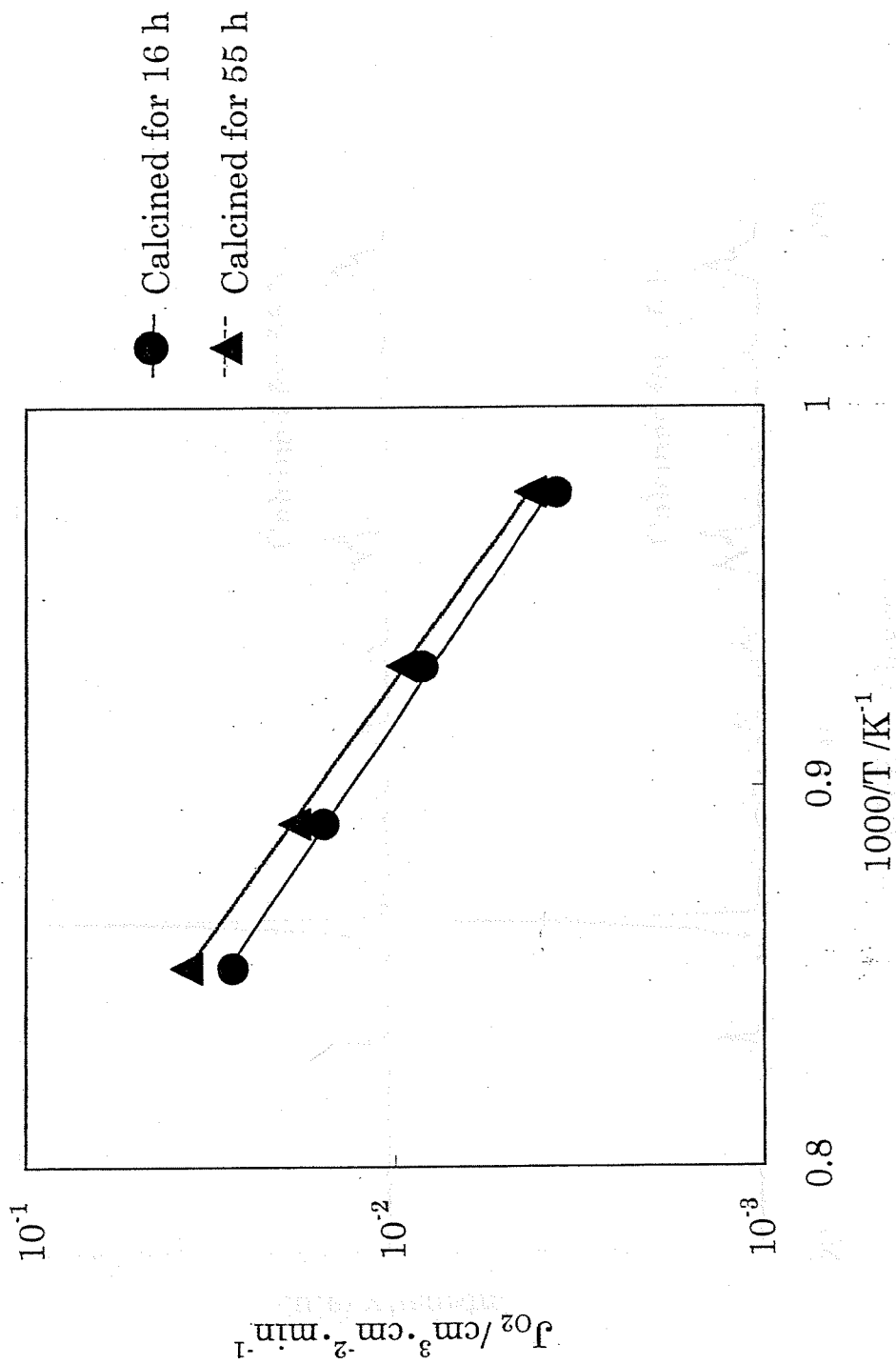


Fig. 5-3-6 Temperature dependency of oxygen permeation fluxes for SFC-2 membranes calced for different time.

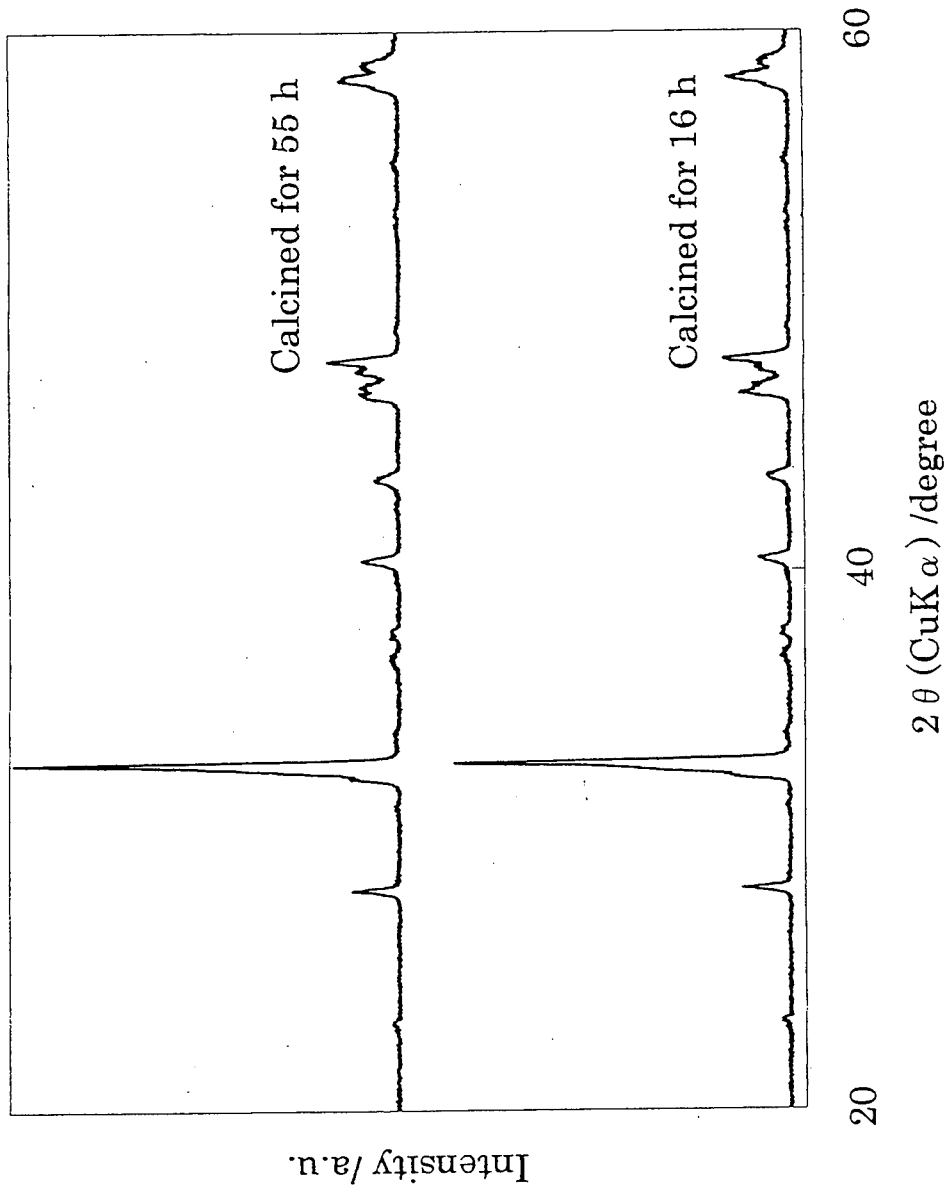
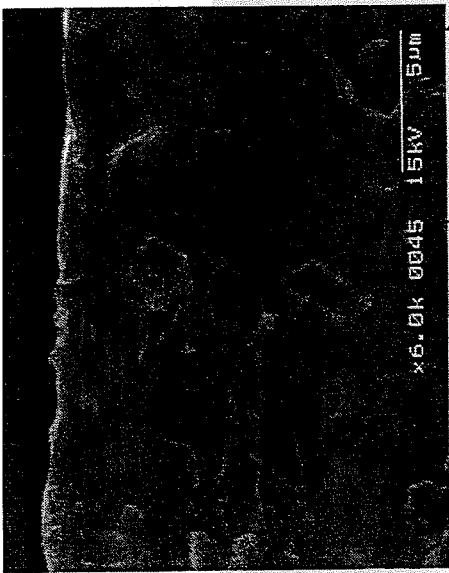
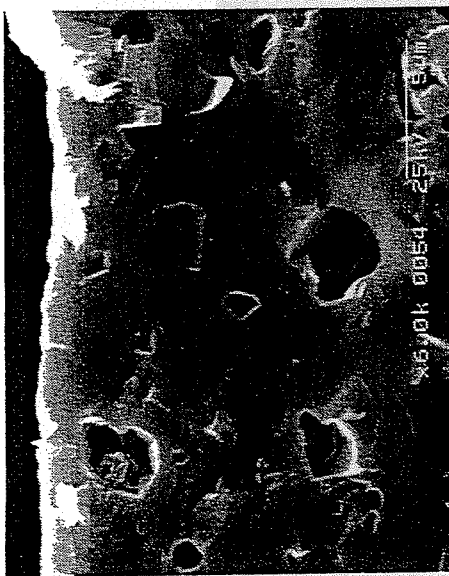


Fig. 5-3-7. XRD patterns for SFC-2 membranes prepared by evaporation-to-dryness method calcined for different time.



Cross sectional view



Top view

Calcined for 16 h

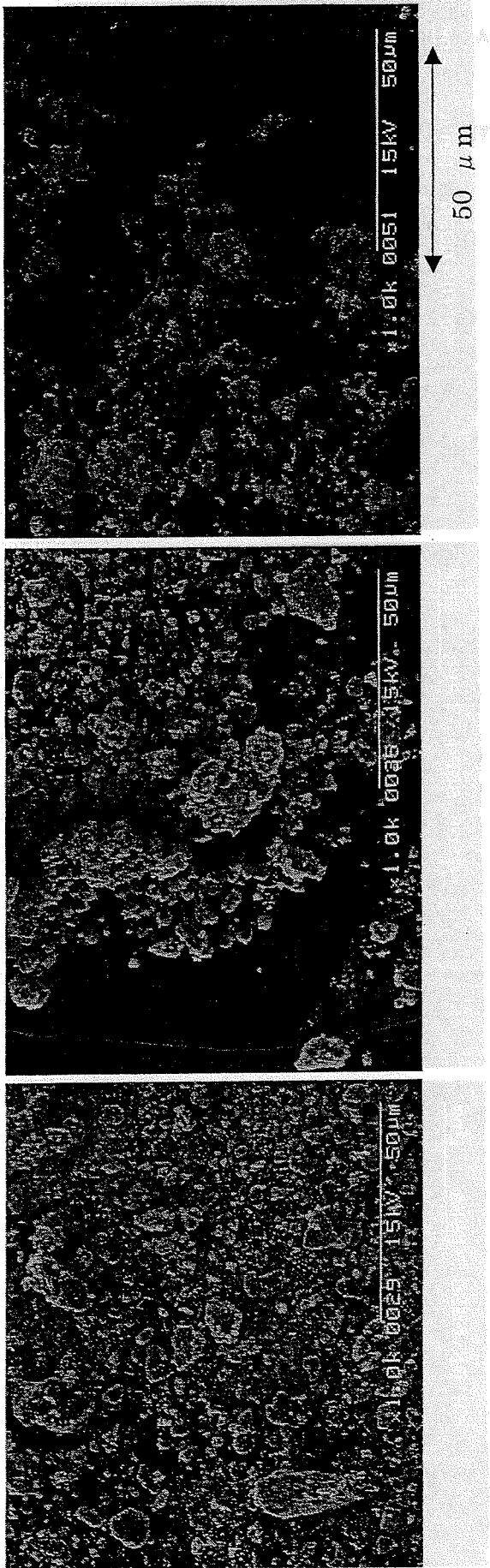


Top view

Calcined for 55 h



Fig. 5-3-8 SEM images for SFC-2 membranes prepared by evaporation-to-dryness method calcined for different time.



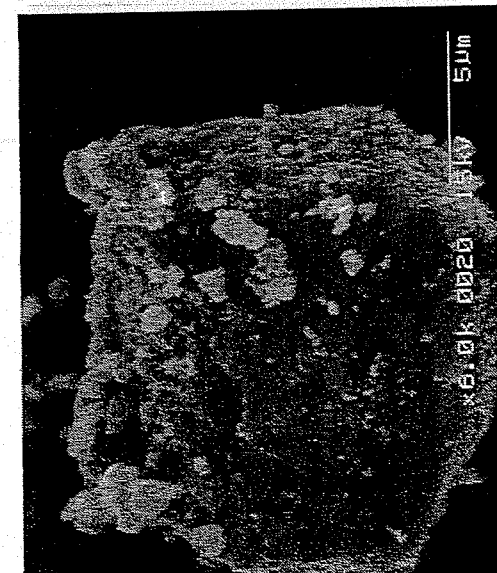
Number of repeating: one

Number of repeating: two

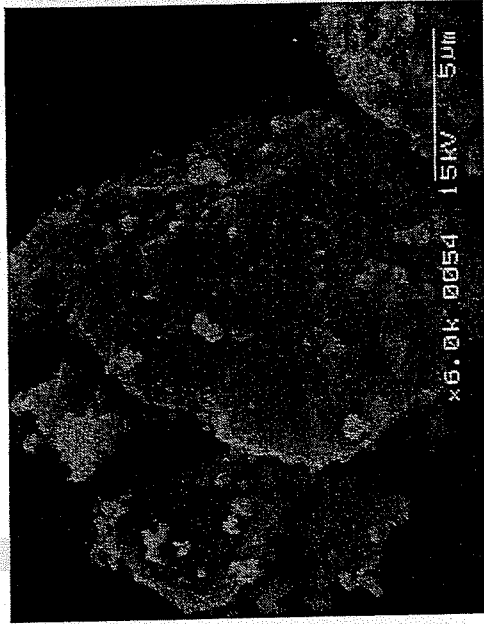
Number of repeating: three

Fig. 5-3-9 SEM images for SFC-2 powders prepared by evaporation-to-dryness method. SFC-2 powders were prepared by different number of repeating calcination and grinding. (1)

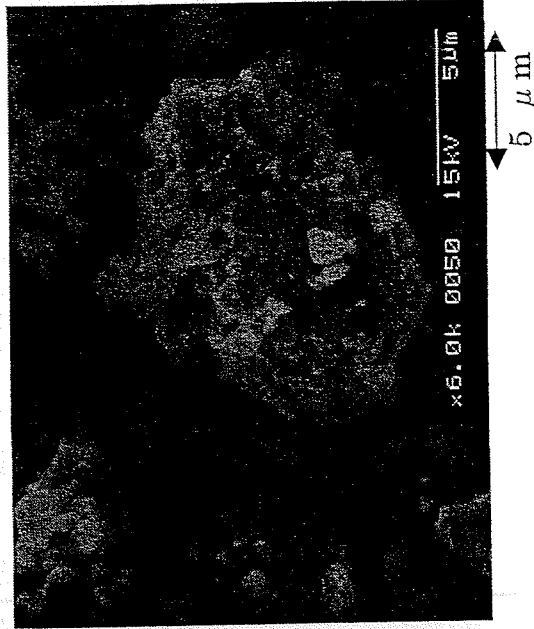
Number of repeating: one



Number of repeating: one



Number of repeating: two



Number of repeating: three

Fig. 5-3-9 SEM images for SFC-2 powders prepared by evaporation-to-dryness method.
SFC-2 powders were prepared by different number of repeating calcination and grinding. (2)

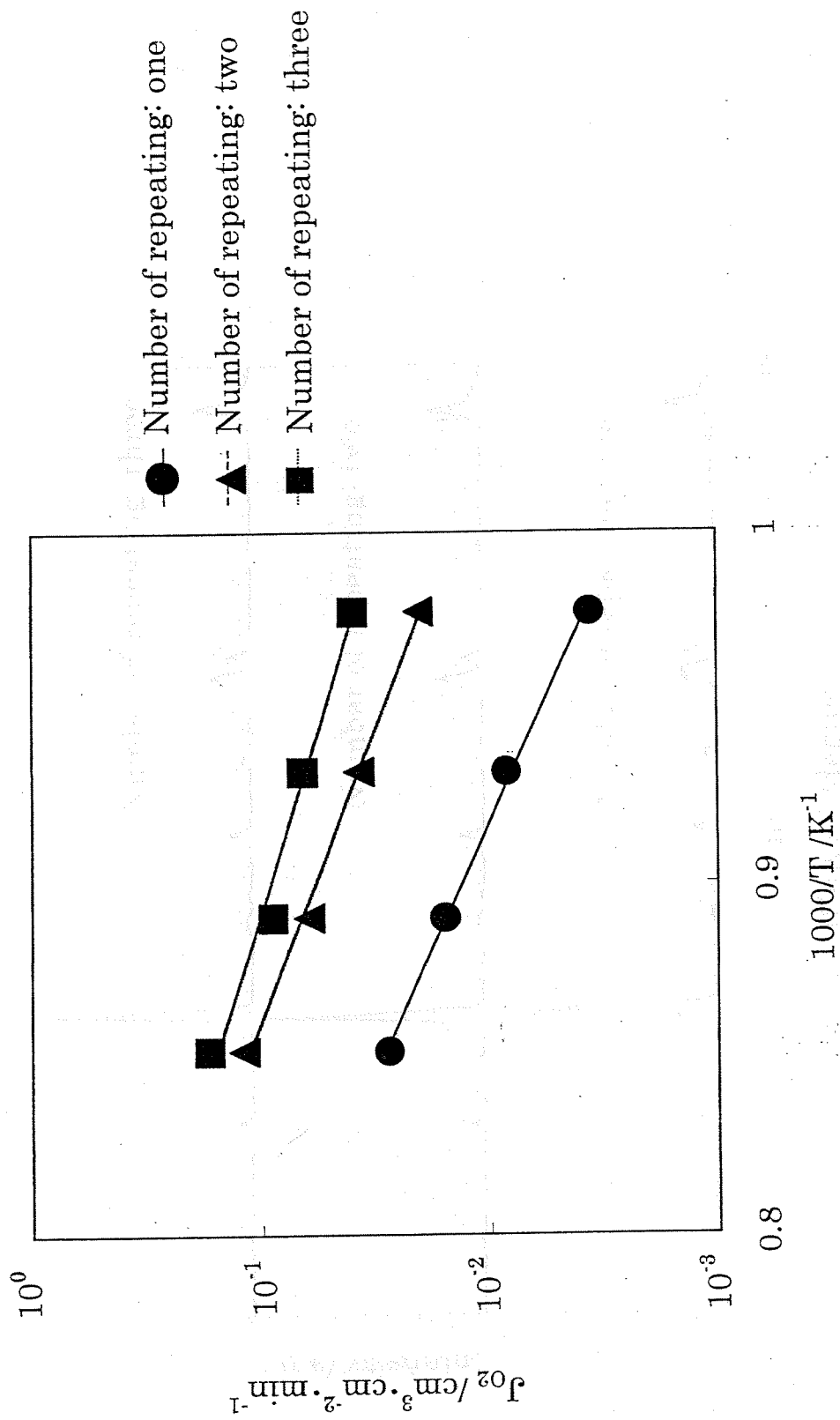


Fig. 5-3-10 Temperature dependency of oxygen permeation fluxes for SFC-2 membranes. SFC-2 powders were prepared by different number of repeating calcination and grinding.

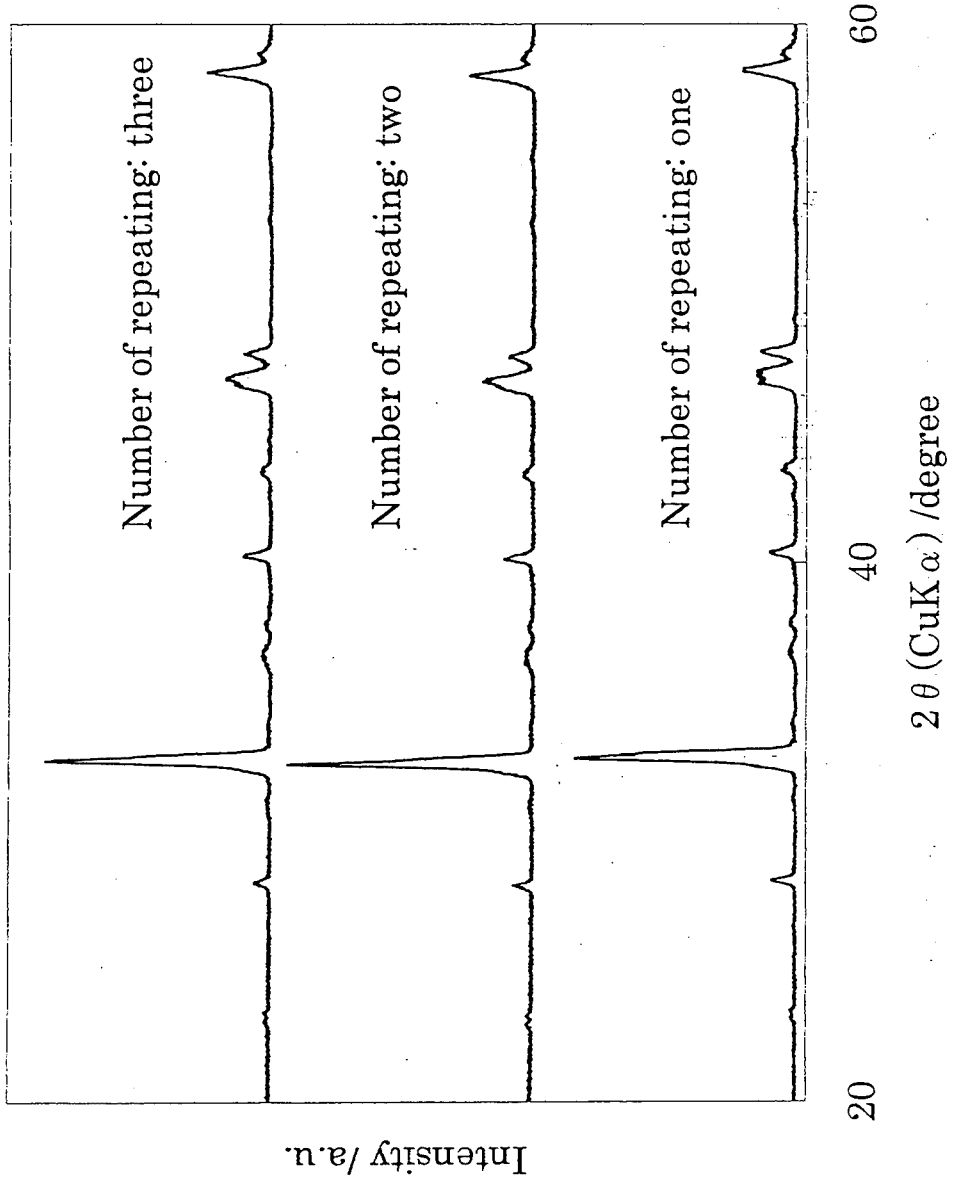
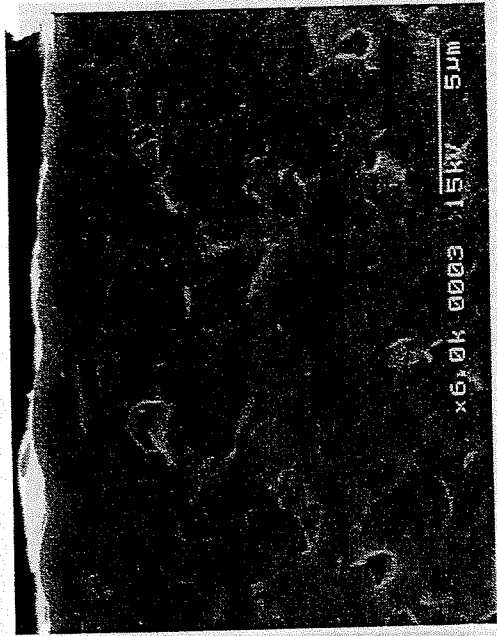
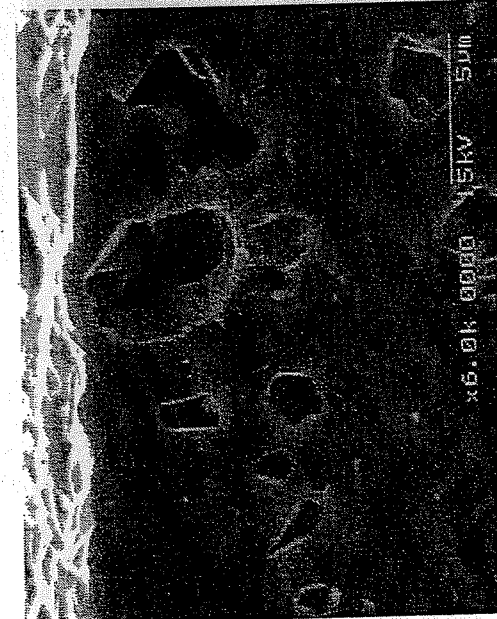


Fig. 5-3-11 XRD patterns for SFC-2 membranes prepared by evaporation-to-dryness method. SFC-2 powders were prepared by different number of repeating calcination and grinding.



5 μ m

Number of repeating: three



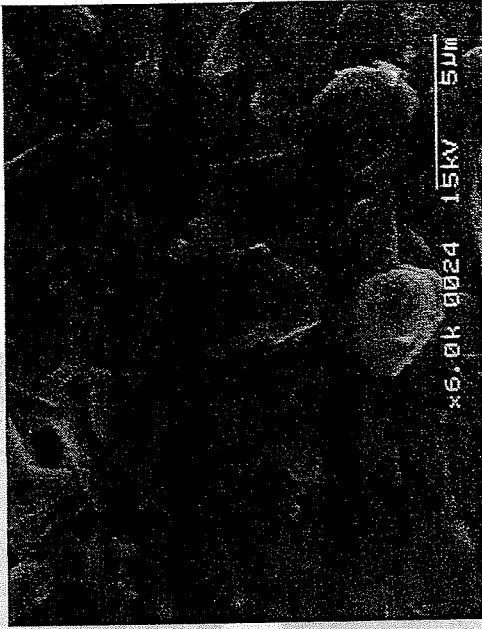
Number of repeating: two



Number of repeating: one

Cross sectional view

Fig. 5-3-12 SEM images for SFC-2 membranes prepared by evaporation to dryness method. SFC-2 powders were prepared by different number of repeating calcination and grinding. (1)



Number of repeating: three



Number of repeating: two



Number of repeating: one

Top view

Fig. 5-3-12 SEM images for SFC-2 membranes prepared by evaporation-to-dryness method. SFC-2 powders were prepared by different number of repeating calcination and grinding. (2)

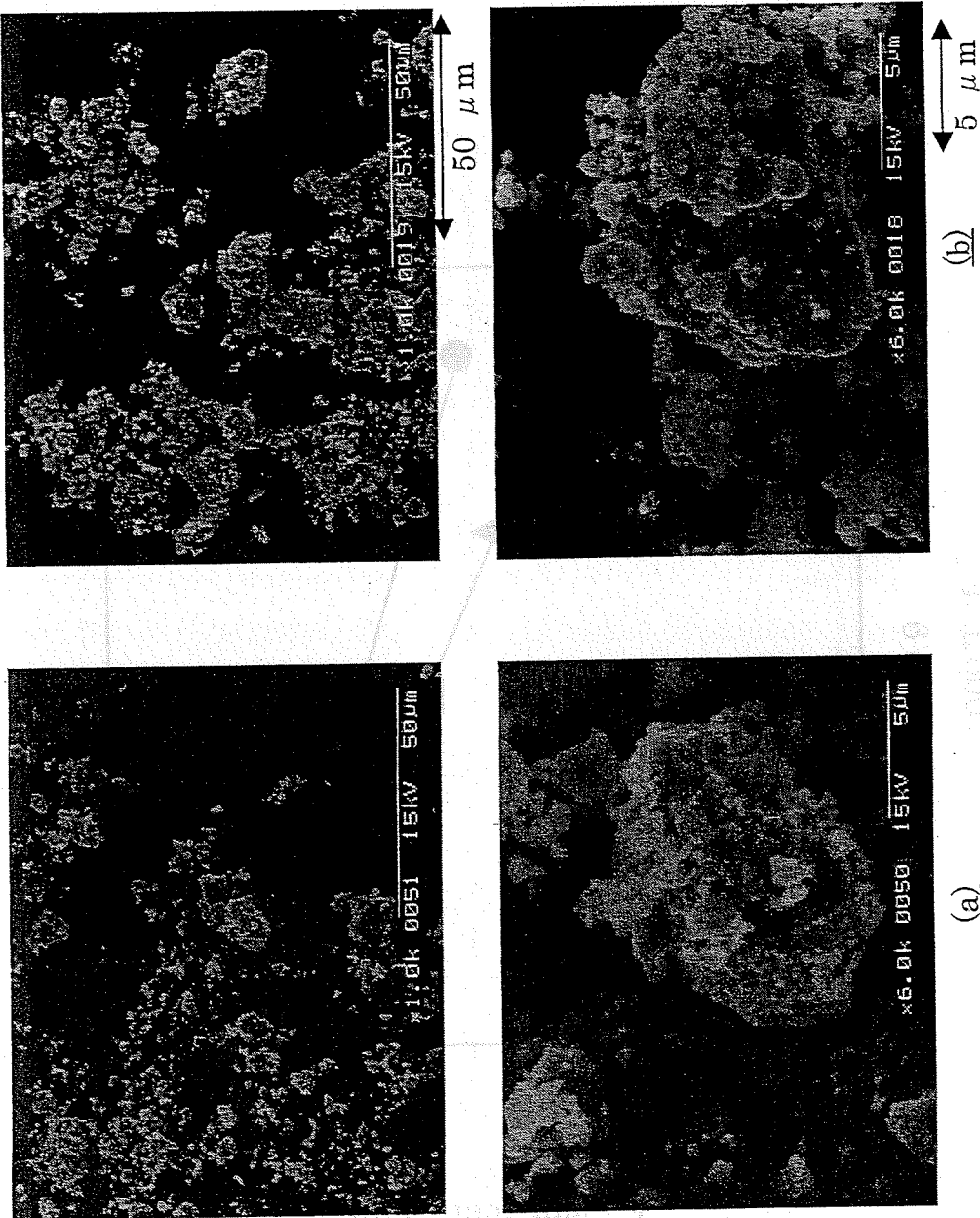


Fig. 5-3-13 SEM images for SFC-2 powders prepared by evaporation-to-dryness method.

(a) Powder prepared by repeating calcination for 16 h and grinding for 2 h three times.

(b) Powder prepared by calcining for 55 h and grinding for 6 h.

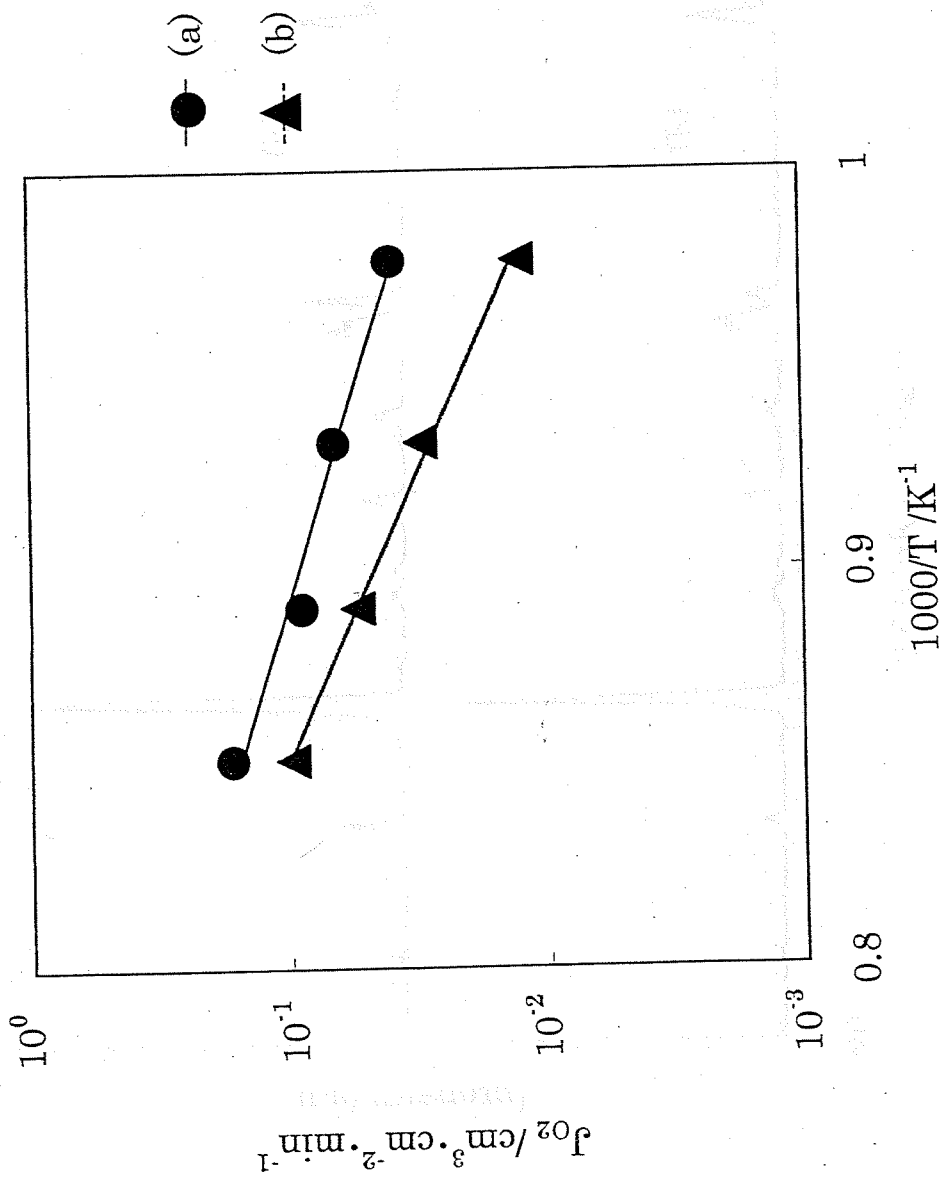


Fig. 5-3-14 Temperature dependency of oxygen permeation fluxes for SFC-2 membranes.
 (a) Powder prepared by repeating calcination for 16 h and grinding for 2 h three times.
 (b) Powder prepared by calcining for 55 h and grinding for 6 h.

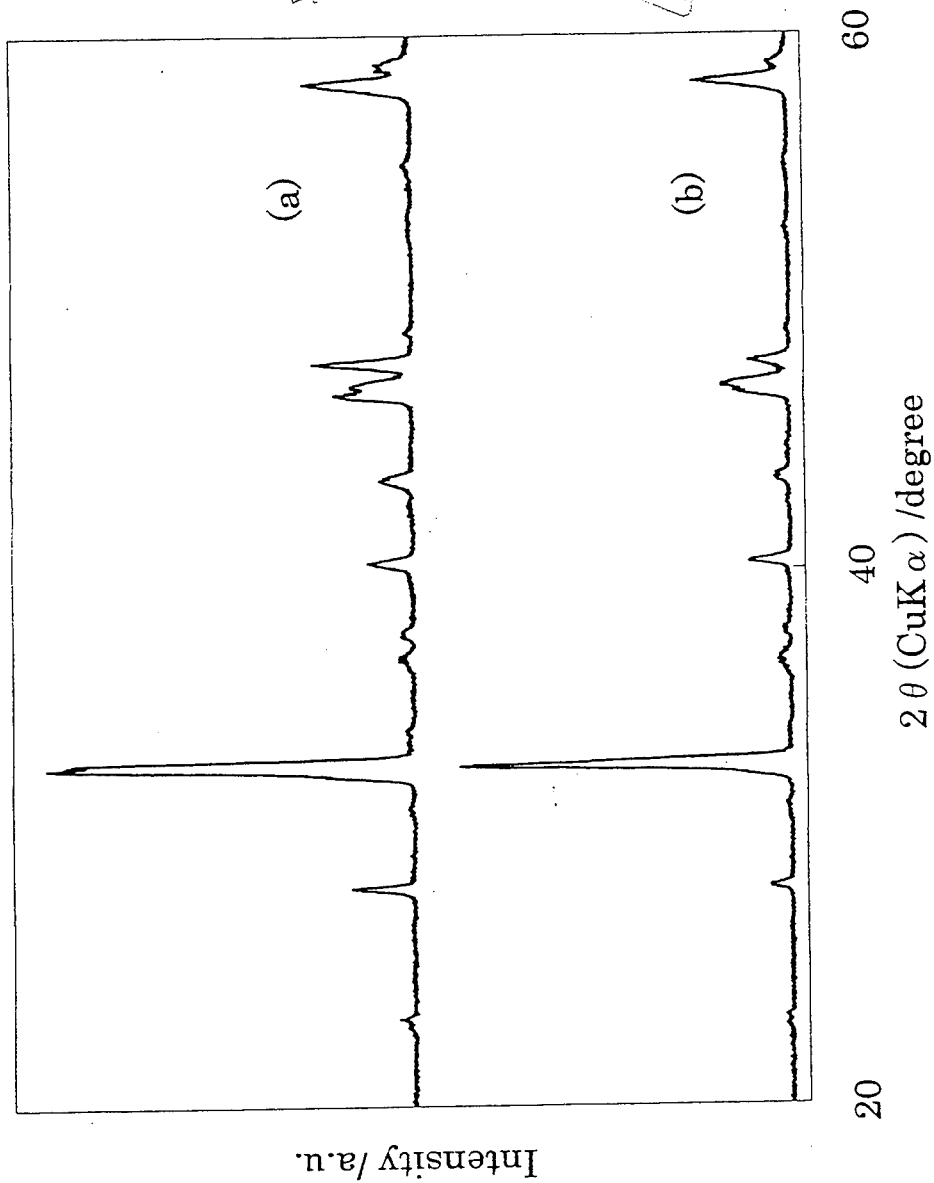


Fig. 5-3-15 XRD patterns for SFC-2 membranes prepared by evaporation-to-dryness method.
 (a) Powder prepared by repeating calcination for 16 h and grinding for 2 h three times.
 (b) Powder prepared by calcining for 55 h and grinding for 6 h.

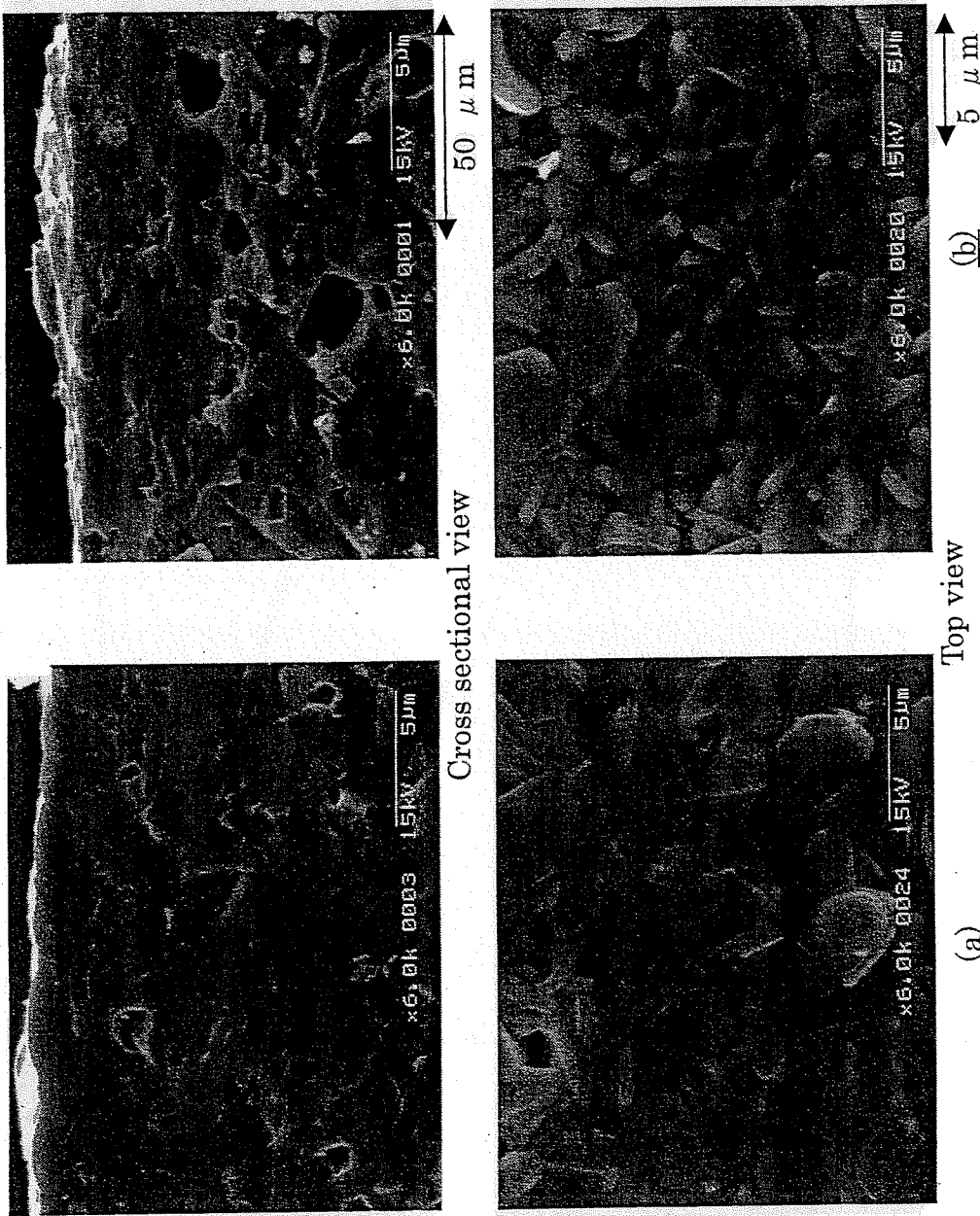
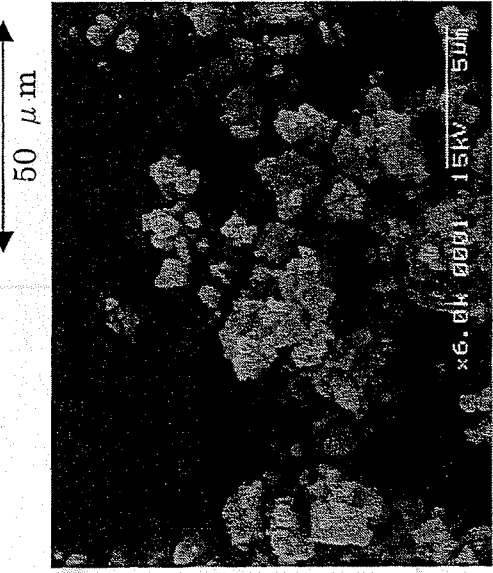
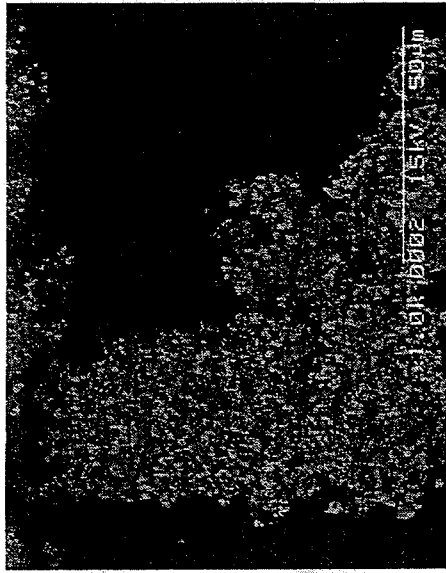


Fig. 5-3-16 SEM images for SFC-2 membranes prepared by evaporation-to-dryness method.

(a) Powder prepared by repeating calcination for 16 h and grinding for 2 h three times.

(b) Powder prepared by calcining for 55 h and grinding for 6 h.



Number of repeating: one

Number of repeating: three

Fig. 5-3-17 SEM images for SFC-2 powders prepared by different number of repeating calcination and grinding by combined citrate-EDTA complexing method.

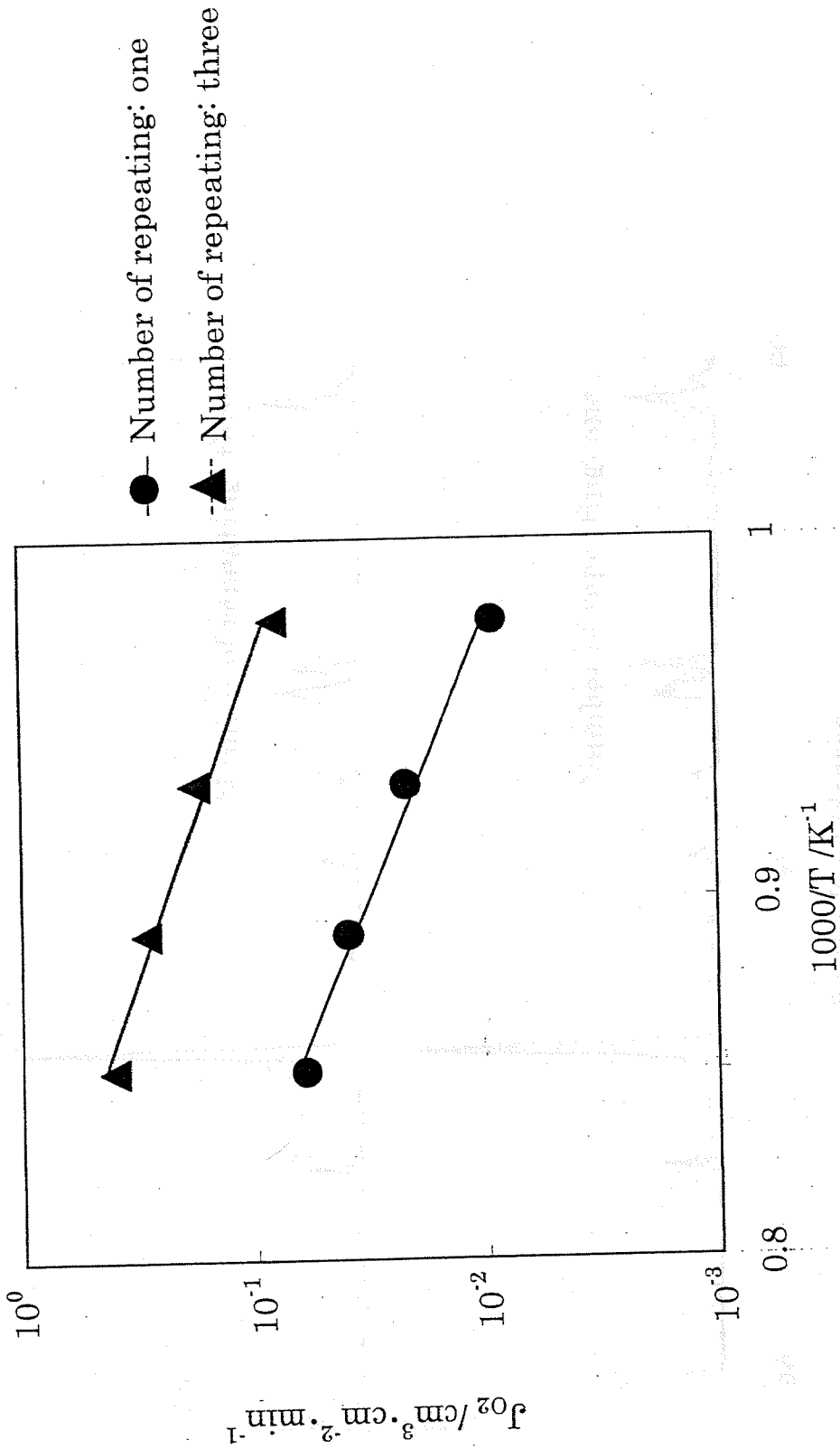


Fig. 5-3-18 Temperature dependency of oxygen permeation fluxes for SFC-2 membranes prepared by combined citrate-EDTA complexing method. SFC-2 powders were prepared by different number of repeating calcination and grinding.

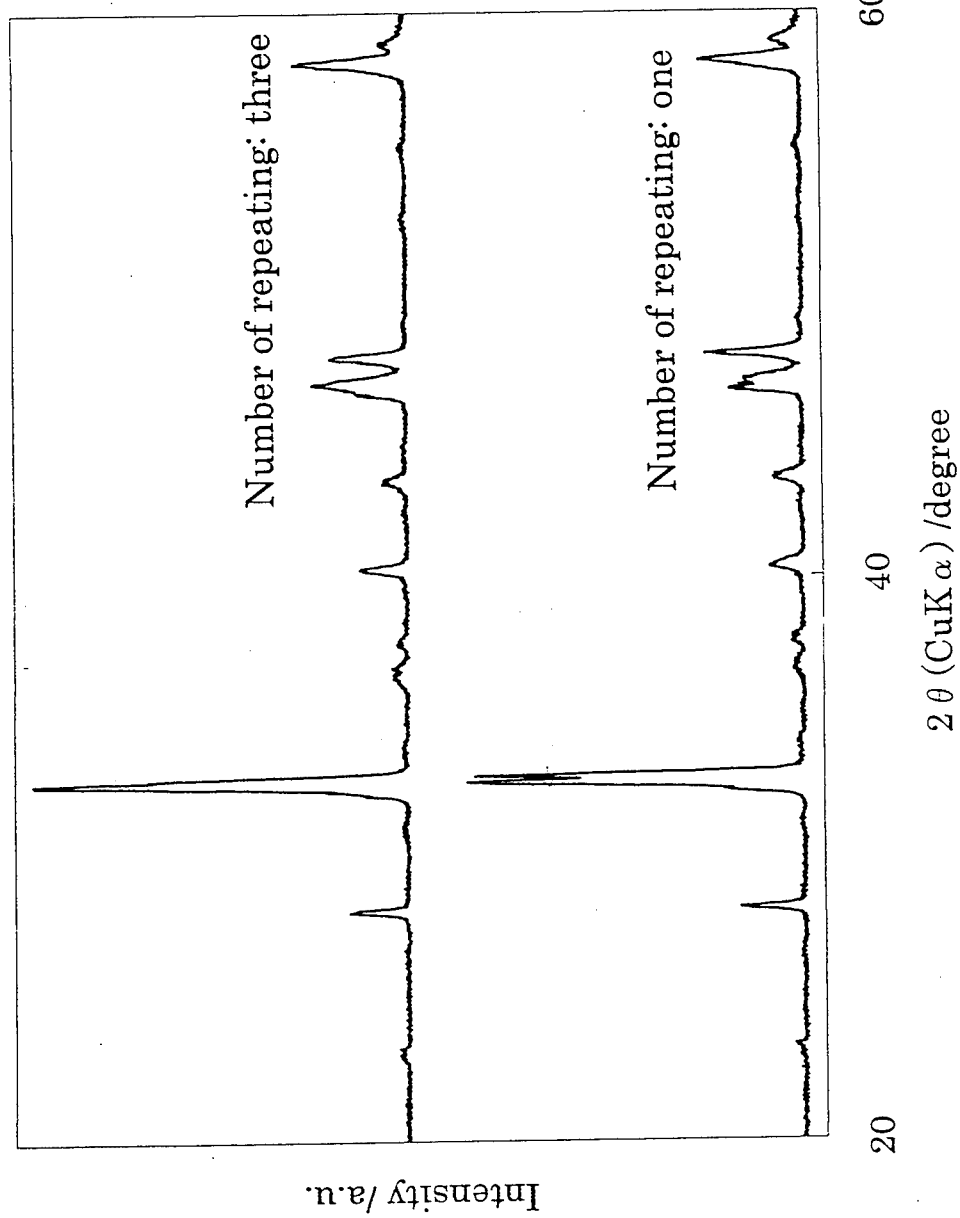
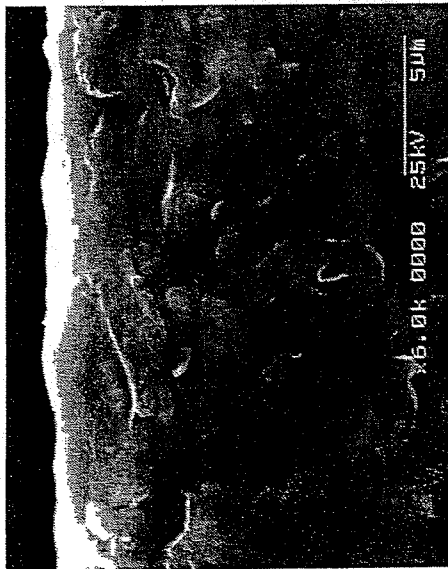
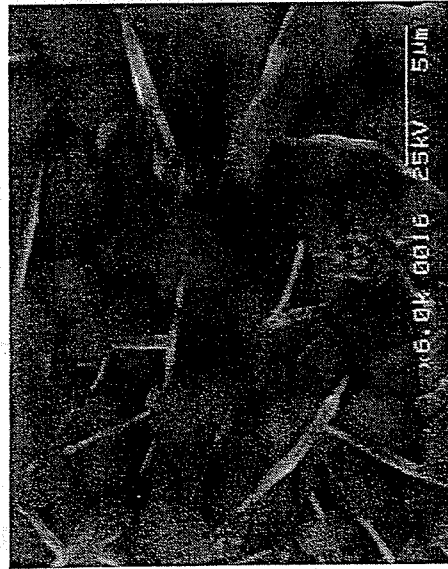


Fig. 5-3-19 XRD patterns for SFC-2 membranes prepared by combined citrate-EDTA complexing method. SFC-2 powders were prepared by different number of repeating calcination and grinding.



Cross sectional view

5 μm



Number of repeating: one

Top view

Number of repeating: three

Fig. 5-3-20 SEM images for SFC-2 membranes prepared by combined citrate-EDTA complexing method. SFC-2 powders were prepared by different number of repeating calcination and grinding.

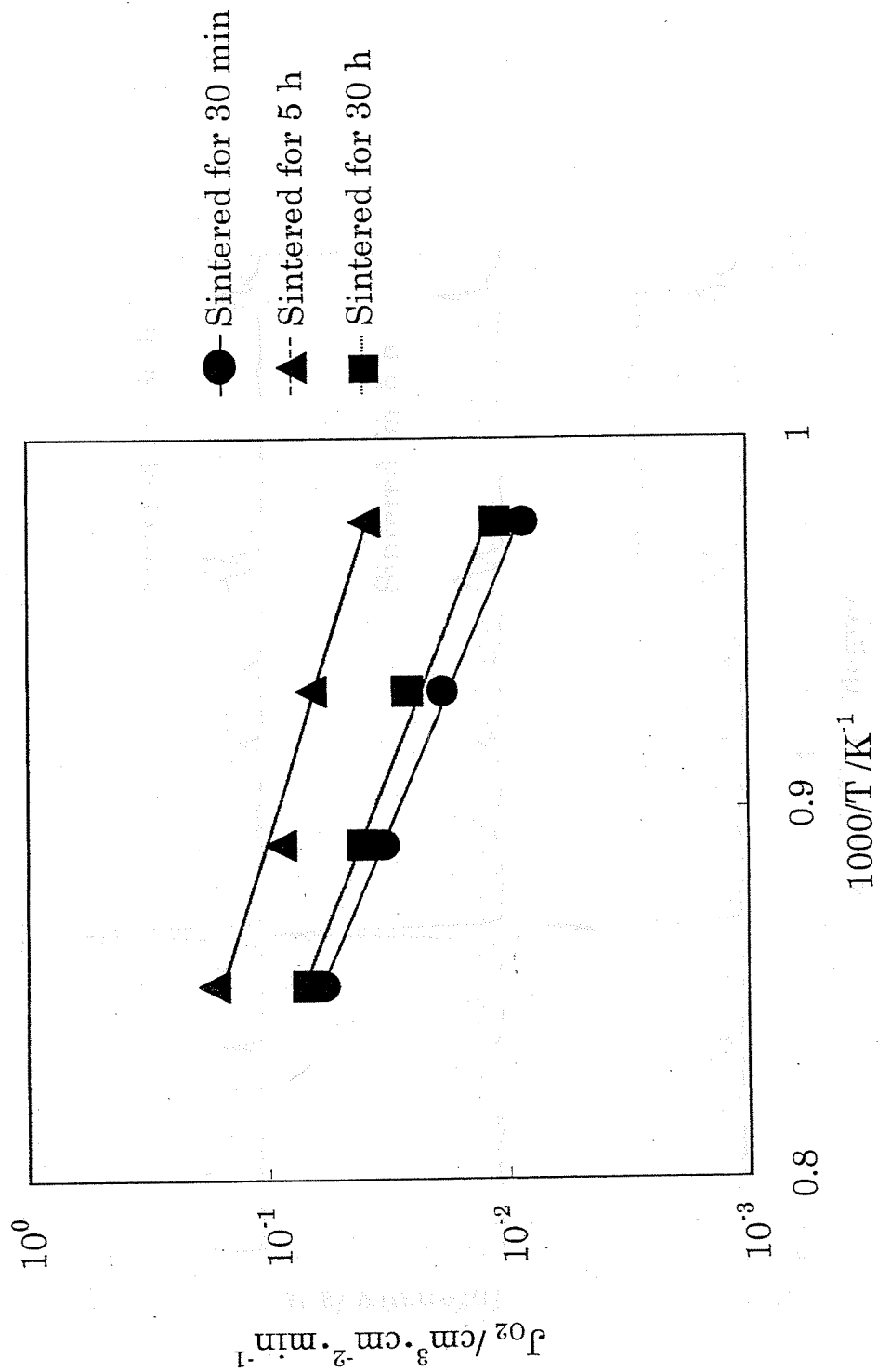


Fig. 5-3-21 Temperature dependency of oxygen permeation fluxes for SFC-2 membranes sintered for different time.

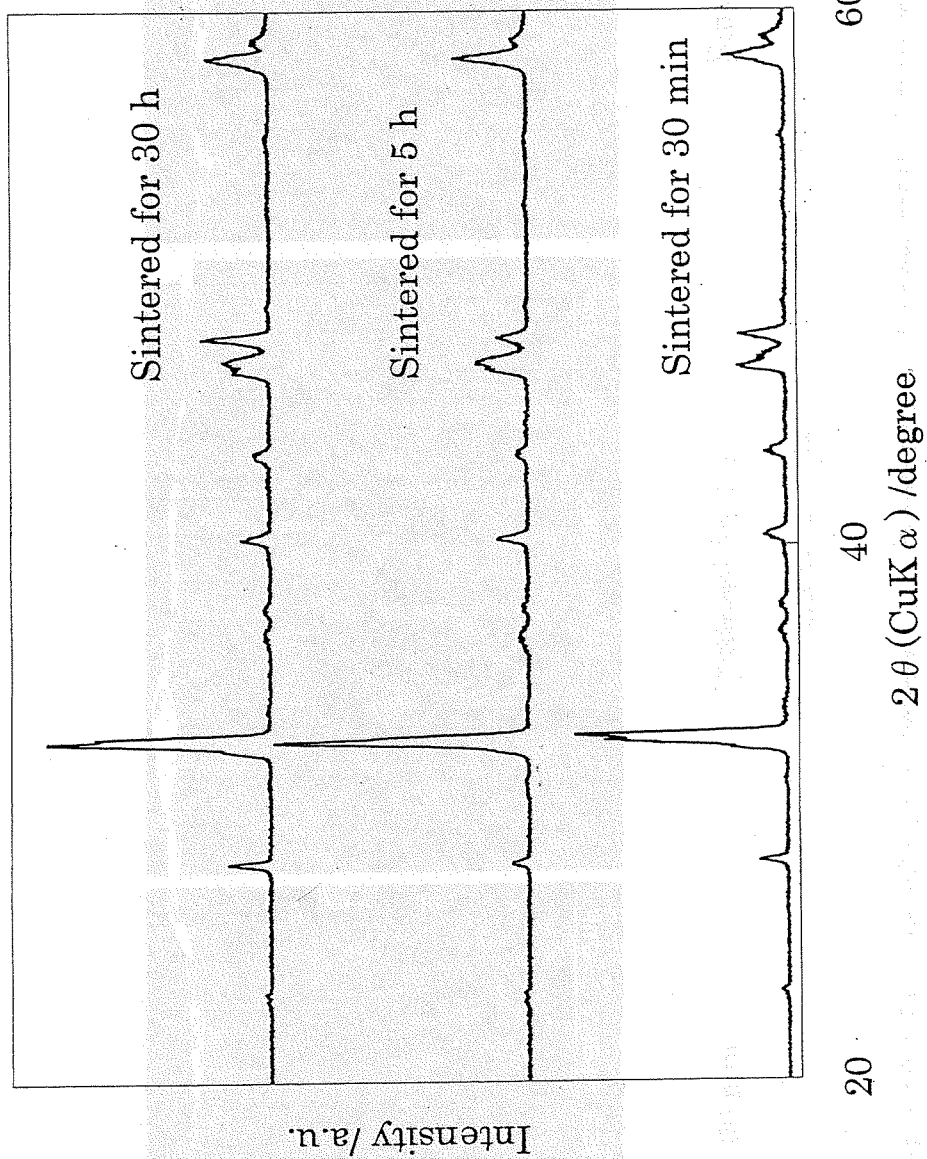
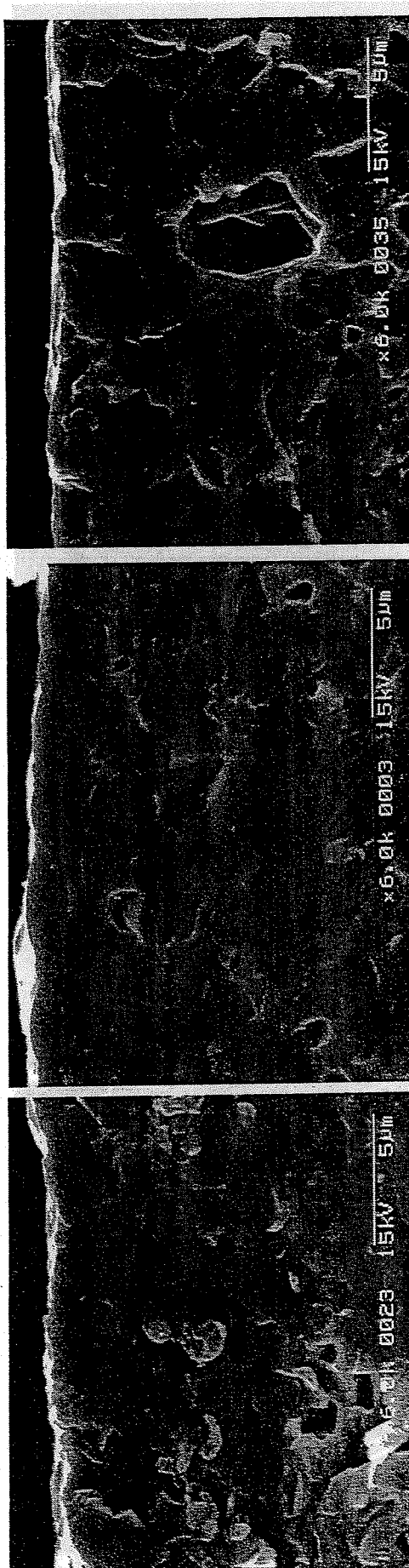


Fig. 5-3-22 XRD patterns for SFC-2 membranes prepared by evaporation-to-dryness method sintered for different time.



5 μ m

Sintered for 30 h

Sintered for 5 h

Sintered for 30 min

Cross sectional view

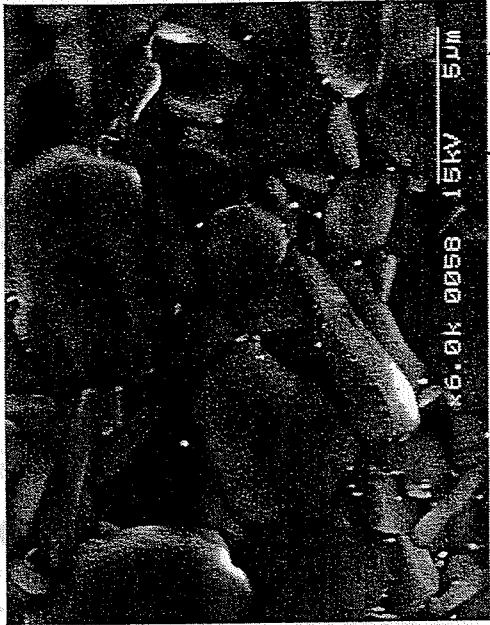
Fig. 5-3-23 SEM images for SFC-2 membranes prepared by evaporation-to-dryness method sintered for different time. (1)



Sintered for 30 min



Sintered for 5 h



Sintered for 30 h

Top view

Fig. 5-3-23 SEM images for SFC-2 membranes prepared by evaporation-to-dryness method sintered for different time. (2)

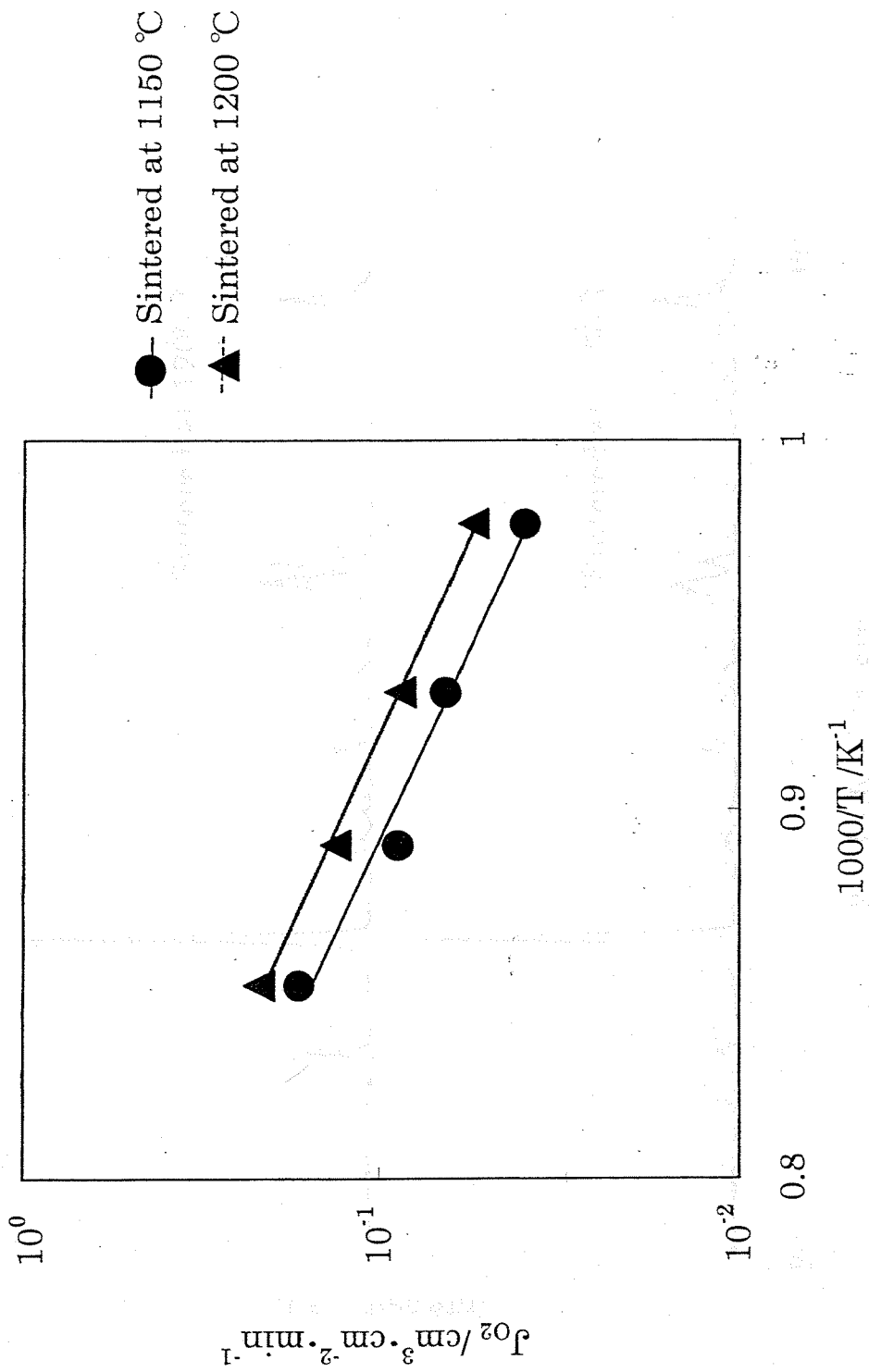


Fig. 5-3-24 Temperature dependency of oxygen permeation fluxes for SFC-2 membranes sintered at different temperature.

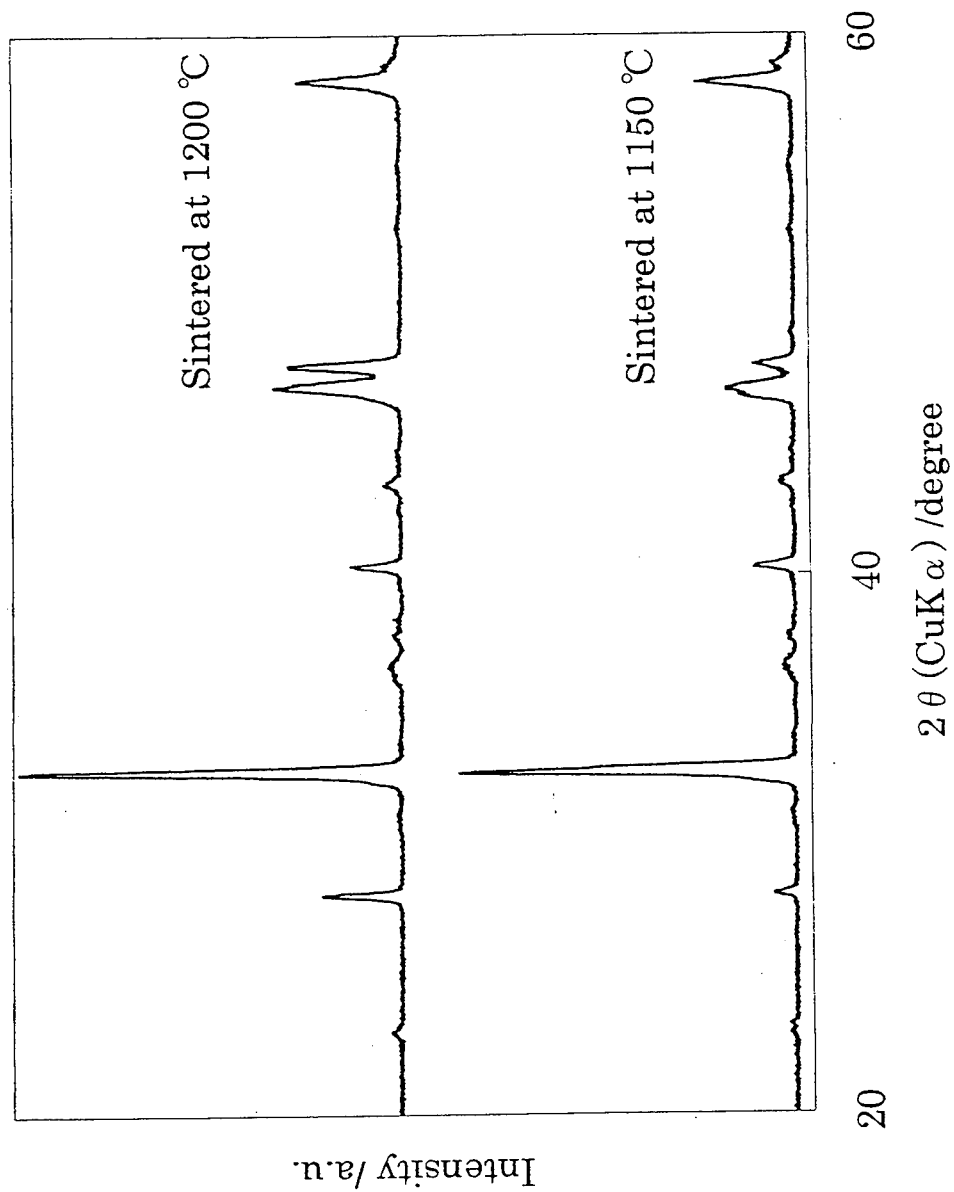


Fig. 5-3-25 XRD patterns for SFC-2 membranes prepared by evaporation-to-dryness method sintered at different temperature.

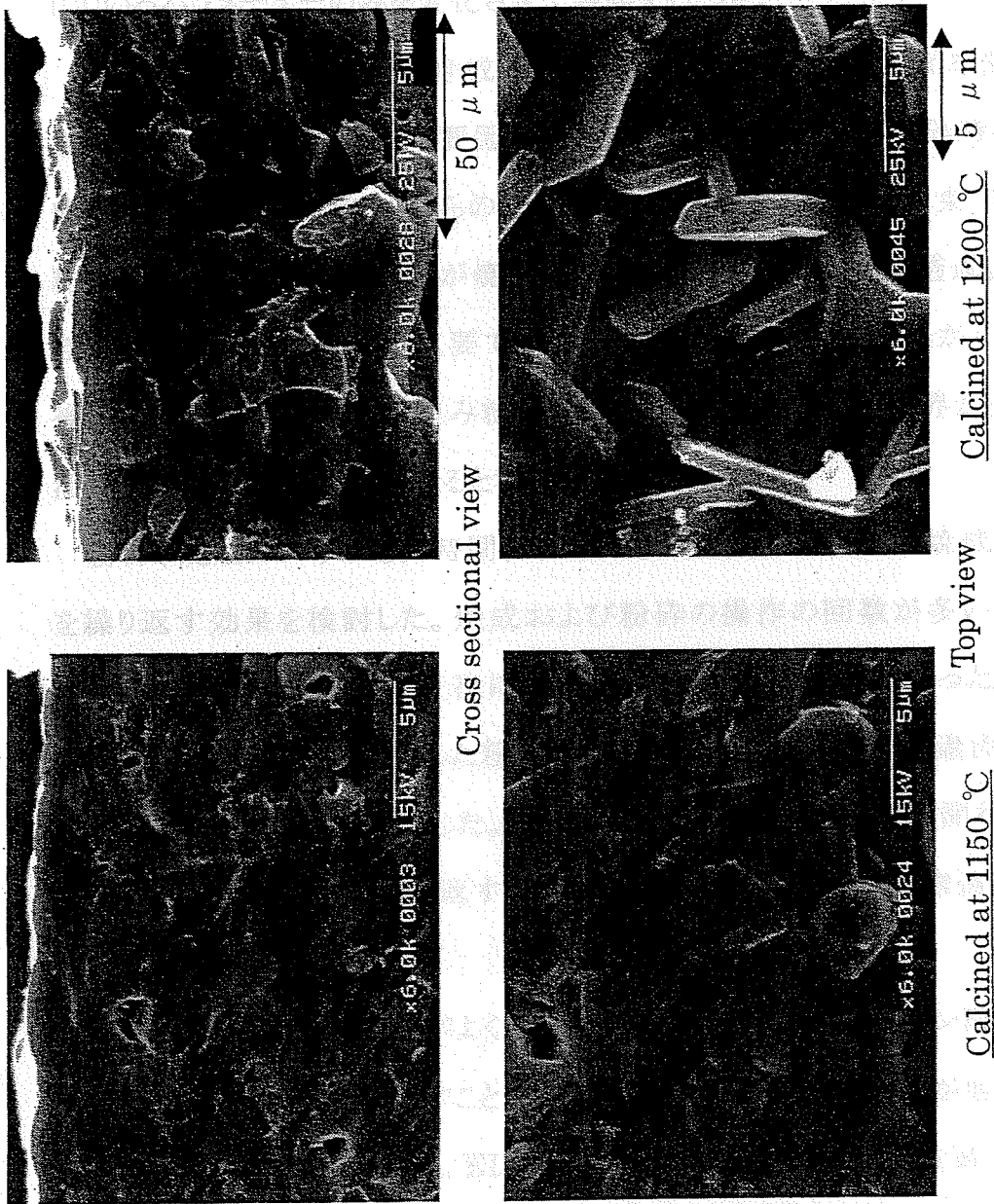


Fig. 5-3-26 SEM images for SFC-2 membranes prepared by evaporation-to-dryness method sintered at different temperature.

5-4 結言

粉体の合成条件および製膜条件が膜構造などに影響を与えるのではないかと考え検討を行った。影響している要因を別々に検討するためにそれぞれ注目しているパラメーターのみを変化させて製膜を行った。

蒸発乾固法により粉体を合成し、粉体の粉碎時間、焼成時間を変えることで、酸素透過流束を増大させる要因を別々に検討した。粉体の粉碎時間または焼成時間を長くすることでどちらの粉体を用いた膜も酸素透過流束が増大した。粉碎を長時間行う効果の方が焼成を長時間行う効果より酸素透過流束への寄与が大きいことから粒径が重要であると考えられる。粉体の粒径が小さいと製膜後の焼成でシンタリングが進み粒界がはっきりしなくなった。粒界が少なくなると活性化エネルギーが小さくなると考えられる。

粉碎、焼成のいずれも長時間行うことで流束が増大したので焼成および粉碎を繰り返す効果を検討した。焼成および粉碎の操作の回数が多いほど酸素透過流束が大きい値を示した。次に、焼成および粉碎を長時間行った粉体を用いた膜が焼成と粉碎を繰り返した粉体を用いた膜と同様に酸素透過流束を増大させることができると考え検討した。粉体の焼成および粉碎を長時間行う効果はあるものの、焼成と粉碎を繰り返すというプロセスを行った方が酸素透過流束の増大に効果が大きかった。

粉体の製法で混合状態がよく粒径が揃っている EDTA-クエン酸混合法を用いて、焼成と粉碎を繰り返すことによる酸素透過流束への効果が他の合成法でもあらわれるのかを検討した。EDTA-クエン酸混合法の焼成と粉碎を繰り返した粉体を用いた膜の酸素透過流束は増大し、焼成および粉碎を繰り返す効果は他の合成法においても発現することがわかった。EDTA-クエン酸混合法の粉体は粒径が小さく、シンタリングもよく進んでいるようにみえたが、活性化エネルギーが大きくなったので、細かい粒界が残り抵抗になっていると考えられる。この膜の

焼成時間を長くするまたは焼成温度を高くすると、さらに酸素透過流束が大きくなると考えられる。

製膜条件が膜構造などに影響を与えるのではないかと考え、膜の焼成温度および焼成温度について検討を行った。膜の焼成時間を長くすると結晶子径が大きくなっていったが、酸素透過流束は増大しなかった。焼成温度を高くすると結晶性がよくなり酸素透過流束が増大した。焼成時間には最適値があると考えられ、粉体の粒径と結晶性が影響していると考えられる。

これまでの検討事項から酸素透過能に対する効果は結晶性、粒界、結晶子の順に大きいと考えられる。

これまでの研究で EDTA-クエン酸混合法が最も大きな酸素透過流束を示したことから、酸素透過流束を増大させるには粉体の合成法を検討する必要があると考えられる。原子レベルでの混合状態がよく、膜の焼成を行ったときにシンタリングが進むような微粒子を得られる合成法が望ましい。微粒子化に伴い不純物のコンタミネーションが問題となると考えられ、粉碎および焼成における雰囲気にも注意が必要である。合成法としては複合酸化物は溶解度の異なる元素を組み合わせることから溶液の状態から酸化物前駆体までを急激に行う必要があり、微粒子化が必要であることから噴霧熱分解法が考えられる。数百 pm の酸化物前駆体を得ることで粉碎操作が必要なくなり、コンタミネーションも抑えられる。このような粉体を用いて製膜することで酸素透過流束は飛躍的に増大すると考えている。